Série A, nº 3803
Nº d'ordre :
4654

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE FESCHOTTE

1re THÈSE. — LES SYSTÈMES GALLIUM-SODIUM ET GALLIUM-POTASSIUM.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 Fév ~~janvier~~ 1962 devant la Commission d'examen.

MM. J. BÉNARD ..... *Président*
A. MICHEL..... } *Examinateurs.*
R. CASTAING..... }
L. HACKSPILL..... *Invité.*

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1961

PUBLIÉES AVEC LE CONCOURS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

Série A, n° 3803
N° d'ordre :
4654

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE FESCHOTTE

1re **THÈSE.** — Les systèmes gallium-sodium et gallium-potassium.

2e **THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le janvier 1962 devant la Commission d'examen.

MM. J. BÉNARD ..... *Président.*
A. MICHEL..... } *Examinateurs.*
R. CASTAING..... }
L. HACKSPILL..... *Invité.*

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1961

Publiées avec le concours du Centre national de la Recherche scientifique.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.
BOURGART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
PLANTEFOL	T	Botanique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie des Fonctions.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
M[lle] COUSIN	T	Biologie.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
M[lle] CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
M. PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL	T	Chimie des Solides.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU ...	T	Recherches physiques.
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.).
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.).
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
M[lle] LE BRETON ..	T	Physiologie.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Mathématiques générales.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Calcul des probabilités.
E. ROCH	T	Géologie.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PROFESSEURS *(suite)*

Schatzman	T	Astrophysique.
Termier	T	Paléontologie stratigraphique.
Zamansky	T	Mathématiques générales.
Lennuier	T	Physique (P.C.B.).
Rizet	T	Génétique (Orsay).
Routhier	T	Géologie appliquée.
Mme Tonnelat	T	Relativité.
Dixmier	T	Mathématiques (M.P.C.).
Souchay	T	Chimie (P.C.B.).
Aigrain	T	Électrotechnique générale.
Brusset		Chimie minérale.
M. Lévy	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme Chaix	T	Chimie biologique.
Mme Hurel-Py		Biologie végétale (P.C.B.)
Piaux	T	Chimie (S.P.C.N.).
Brun	T	Mécan. expérimentale des fluides.
Lederer	T	Chimie biologique.
Mme Dubreil	T	Mathématiques (Agrég.).
Mme Lelong	T	Mathématiques (E.N.S.).
Bellair	T	Géologie (S.P.C.N.).
Cotte	T	Physique (M.P.C.).
J.-E. Dubois	T	Chimie (M.P.C.).
Lamotte	T	Zoologie (E.N.S.).
A. Michel	T	Chimie minérale (Orsay).
Olmer	T	Énergétique générale.
Rouault	T	Physique.
Gauthier	T	Mécanique appliquée.
Barchewitz	T	Chimie physique.
Brossel	T	Physique atomique.
Buser		Biologie animale (P.C.B.)
Camus		Biologie végétale (P.C.B.)
Castaing	T	Physique (Orsay).
Curien	T	Minéralogie et Cristallographie.
Moyse	T	Physiologie végétale (Orsay).
Pannetier	T	Chimie (Orsay).
Possompes	T	Biologie animale (P.C.B.)
Pullmann		Chimie théorique.
Teillac	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).
Tonnelat		Biologie physico-chim.
Ville	T	Économétrie.
Willemart		Chimie (P.C.B.).
Dode	T	Chimie (Orsay).
Freymann	T	Physique (S.P.C.N.).
Guinochet	T	Biol. végét. (Orsay).
Rollet	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle Josien	T	Chimie (P.C.B.).
Chevalley	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
Arnoult	T	Électronique (Orsay).
Chapelle	T	Physique (Orsay).
Delange	T	Mathématiques (Orsay).
Deny	T	Mathématiques générales (Orsay).
Germain	T	Mécanique théorique des fluides.
G. Lucas	T	Géologie.
Allard	T	Chimie physique.
Berthelot	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
Bricard	T	Météorologie.
Mme Albe-Fessard.		Psychophysiologie.
Friedel		Physique des solides (Orsay).
M. Julia		Chimie organ. structurale.
Lender		Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
Magat		Physico-chimie des rayonnements.
Mlle Quintin	T	Électrochimie.
Monod	T	Biochimie cellulaire.
Benoit	T	Physiol. anim. (Orsay)
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Haïssinsky	T	Radiochimie.
Lemée	T	Physiol. B.M.P.V. (Orsay)
Guérin	T	Chimie (Orsay).
M. Chatelet		Chimie (P.C.B.).
Jean		Physique (Orsay).
Mattler	T	Physique (Orsay).
L. Michel		Physique théor. (Orsay)
Rumpf		Chimie (P.C.B.).
Bergerard		Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
Bertein		Électronique (Orsay).
Bouissières		Chimie des radioéléments (Orsay).
Mme Couture		Thermodynamique et mécanique physique.
Ellenberger		Géologie appliquée.
Franc		Biol. animale (P.C.B.).
Schnell		Botanique tropicale (Orsay).
Stolkowski		Biol. animale (P.C.B.).
Acher		Chimie biol. (Orsay).
Baudoin		Biologie.
Beaumont		Biologie animale.
Blamont		Géophysique ionosphère.
Bourreau		Biol. végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
D. Curie		Physique (M.G.P.).
Durand-Delga		Géologie.
Fréon		Chimie organique (Orsay)
Heller		Physiologie végétale.
Tortrat		Calcul des probabilités.
Cailleux		Géologie (S.P.C.N.).
Magnan	T	Physique (P.C.B.).
Daudel		Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
Mlle Fourcroy		Biol. végétale (S.P.C.N.)
Barraud		Physiologie cellulaire.
Noirot		Évolution des êtres organisés.
Mme Fourès-Bruhat	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Mlle Veil		Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécanique physique et expérimentale.
Lacombe	T	Métallurgie (Orsay).
Brochard	T	Physique P.C.B. (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).

Secrétaire Général ..... R. Poullain

A tous mes professeurs,

En particulier à M. Albert DUTHEIL
Professeur au lycée Chaptal.

Ce témoignage de reconnaissance.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée au laboratoire de Chimie Appliquée sous la direction de mon maître, M. Emile Rinck, chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Paris, sans lequel un semblable travail n'eût pas abouti. Je le prie de trouver ici l'expression de ma très vive reconnaissance pour toutes les connaissances pratiques, scientifiques et humaines qu'il m'a données.

Ces recherches n'auraient pas non plus été possibles sans le bienveillant intérêt et l'aide efficace de M. le Professeur Georges Chaudron, Membre de l'Institut, à qui j'exprime ma vive reconnaissance.

Je remercie profondément M. le Professeur Jacques Bénard qui a bien voulu prendre la présidence du jury, ainsi que MM. les Professeurs André Michel et Raymond Castaing qui ont accepté de se joindre à lui pour juger ce travail. Je suis particulièrement reconnaissant à M. le Professeur Louis Hackspill, Membre de l'Institut, d'avoir bien voulu participer au jury en sa qualité de spécialiste éminent des métaux alcalins.

M. le Professeur Wilhelm Klemm m'a fait à plusieurs reprises bénéficier de sa très haute compétence, en m'invitant en particulier dans ses laboratoires de Münster (Allemagne) où ont été faites les mesures de susceptibilité magnétique sur un certain nombre d'alliages. Je suis heureux de pouvoir lui témoigner toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ces recherches.

M. Pierre de la Bretèque m'a fort aimablement aidé en mettant à ma disposition la bibliographie complète qu'il a rassemblée et tenue à jour sur tous les travaux parus sur le gallium. Je lui en suis particulièrement redevable.

J'adresse enfin mes bien sincères remerciements à tous mes collaborateurs de travail ainsi qu'au Centre National de la Recherche Scientifique dont le soutien m'a été très précieux.

LES SYSTÈMES GALLIUM-SODIUM ET GALLIUM-POTASSIUM (*)

Par Pierre FESCHOTTE

INTRODUCTION

Les premières études effectuées sur les alliages du gallium avec les métaux alcalins remontent à plusieurs décades : c'est en effet dès 1932 que Puschin, Stepanovic et Stajic [1] ont publié les résultats très partiels, il est vrai, de leurs recherches sur ce sujet, dans le cadre d'une étude systématique beaucoup plus vaste sur les alliages du gallium avec les métaux lourds de la famille du zinc et de l'étain, ainsi qu'avec le bismuth. Nous apprenons par ces auteurs qu'un mélange de gallium avec 15 at. p. 100 de sodium donne une combinaison fondant au-delà de 450°. Un peu plus tard, Zintl et Kaiser, guidés par leur étude sur les éléments capables de donner des ions négatifs [2], signalent que des alliages de gallium contenant 50 à 70 at. p. 100 de sodium se décomposent lentement dans l'ammoniac liquide en donnant l'amidure alcalin et une poudre noire qui pourrait bien être du gallium métallique. Il résulte de leur travail que le gallium et ses homologues ne peuvent exister sous forme d'ion négatif, cette propriété étant réservée aux seuls éléments situés dans le système périodique aux quatre dernières places précédant un gaz rare. Nous savons donc par eux que si le gallium s'unit au sodium sous la forme d'une ou plusieurs combinaisons, celles-ci ne pourront pas posséder la structure ionique d'un sel.

Enfin Gilfillan et Bent [3] ont remarqué qu'un mélange de gallium avec 33 at. p. 100 de sodium réagit vers 100° C en dégageant beaucoup de chaleur ; l'alliage obtenu est infusible à la température d'un

---

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le janvier 1962 devant la Commission d'examen.

(1) N. A. Puschin, S. Stepanovic et V. Stajic, *Z. anorg. Chem.*, 1932, **209**, 333.

(2) E. Zintl et H. Kaiser. *Z. anorg. Chem.*, 1933, **211**, 121.

(3) E. S. Gilfillan et H. G. Bent, *J. Am. Chem. Soc.* 1934, **56**, 1661.

brûleur Bunsen et il est très lentement attaqué par l'acide sulfurique 6 N. Sur la base de mesures électrochimiques, ces mêmes auteurs attribuent au sodium une solubilité dans le gallium de l'ordre de 3.10^{-3} at. p. 100.

L'action du gallium sur le potassium est encore plus mal connue : selon Bergstrom ([4]), le potassium dissous dans l'ammoniac liquide réagit lentement sur le gallium en donnant un alliage gris noir riche en gallium. Gilfillan et Bent attribuent au potassium une solubilité extrêmement faible dans le gallium : 7.10^{-6} at. p. 100 à 20° C.

Le diagramme d'état, la formule des composés susceptibles de se former ainsi que leurs propriétés physiques et chimiques encore inconnus méritaient cependant une étude plus détaillée, ceci pour deux raisons :

1) La production de gallium métallique se fait de plus en plus selon un procédé électrolytique mis au point par P. de la Bretèque ([5]) pour extraire ce métal des lessives alcalines utilisées dans la préparation de l'aluminium par le procédé Bayer. La connaissance détaillée du diagramme gallium-sodium pouvait éventuellement apporter sa contribution à la mise en œuvre de l'extraction du gallium.

2) Dans le cadre du système périodique, la combinaison, avec les autres éléments, des métaux les plus électropositifs de la première colonne produit toute une gamme de composés, depuis les sels du type NaCl jusqu'aux composés intermétalliques tels que $NaCd_2$ en passant par des intermédiaires du type Na_3Bi ou NaBi. Depuis de nombreuses années, les chimistes se sont penchés sur ces différentes combinaisons avec le désir de mieux connaître le domaine de validité des règles de valence et de la loi des proportions définies, afin aussi d'élucider les raisons pour lesquelles on passe d'une manière continue de la liaison ionique à la liaison métallique et du composé stœchiométrique à la miscibilité totale dans l'état solide.

C'est dans le cadre de ces préoccupations que nous avons voulu rassembler le plus de renseignements possible sur l'action du gallium vis-à-vis des métaux alcalins. Après avoir mis au point un instrument analytique sûr, en particulier pour le dosage de très petites quantités de gallium par colorimétrie, nous avons tenté d'établir, aussi complètement que le permettent des conditions expérimentales délicates, les deux diagrammes correspondant aux systèmes gallium-sodium et gallium-potassium, en prenant soin de recouper par des mesures physiques et chimiques variées les résultats de l'analyse thermique.

([4]) F. W. Bergstrom, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 1839.

([5]) Pierre de la Bretèque, Études sur le gallium en vue de son extraction au cours de la fabrication de l'alumine, Thèse de Doctorat (Aix-Marseille) et *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 48.

L'allure même de ces diagrammes nous a conduit à formuler deux remarques d'ordre général qui permettront d'éviter des erreurs dans l'établissement des diagrammes d'état comportant une lacune de miscibilité à l'état liquide.

CHAPITRE PREMIER

Mise au point de l'instrument analytique.

Si la composition initiale des alliages du gallium avec les métaux alcalins peut être connue exactement par pesée des constituants, elle est cependant susceptible de se modifier plus ou moins au cours des traitements thermiques nécessaires pour fondre et homogénéiser ces alliages. Des pertes notables par volatilisation du métal alcalin rendent indispensable l'analyse des échantillons étudiés, soit par dissolution totale de l'alliage, soit par l'étude des produits déposés sur les parois froides de l'appareil au cours du chauffage à température élevée. Connaissant la cinétique de formation de ces pertes et la composition du dépôt formé, il est possible de chauffer plusieurs fois l'alliage dans des conditions exactement connues qui permettent de calculer les pertes par volatilisation et la composition de l'alliage restant. On évite ainsi son analyse destructive.

Deux méthodes de dosage ont été étudiées en fonction de ces besoins :

1) Gravimétrie du gallium (de 20 à 100 mg) sous forme d'oxyde Ga_2O_3, pour la plupart des alliages.

2) Colorimétrie de l'ion Ga^{3+} (de 5 à 100 γ de métal) avec l'aluminon comme réactif, pour les produits de la volatilisation des alliages, pour les solutions d'attaque de ces alliages par l'alcool, enfin pour l'étude du liquidus dans la région du diagramme d'équilibre thermique pauvre en gallium (0 à 5 p. 100).

Mise en solution des alliages. — L'attaque se fait d'une manière très différente suivant la composition initiale : par l'alcool absolu s'il existe du sodium libre, par l'acide sulfurique 2 N pour les combinaisons et par ce même acide concentré et chaud en présence d'un peu d'eau oxygénée s'il s'agit de dissoudre le gallium restant.

Par cette méthode, la dissolution totale de 1 g de gallium demande moins de 5 minutes, sans risque de perte.

Dosage gravimétrique du gallium (pour 20 à 100 mg de métal). — Le grand nombre des analyses à effectuer nous a fait rechercher une

méthode à la fois rapide et très précise : celle de Moser et Brukl ([6]) répond parfaitement à ces exigences. Elle consiste à précipiter l'ion Ga^{3+} en milieu sulfurique 2 N par une solution aqueuse à 6 p. 100 de cupferron (sel d'ammonium de la nitroso-phényl-hydroxylamine : $C_6H_5 — N(NO) — ONH_4$).

Un tel dosage demande environ 2 heures, pesée comprise, et il fournit des valeurs très sûres (à 2/1 000 près) malgré un facteur analytique peu favorable : $Ga_2/Ga_2O_3 = 0{,}7439$. Le cupferron ne sert en effet que d'entraîneur, mais il permet une précipitation complète dans des conditions opératoires simples.

Colorimétrie du gallium.

Nous avons vu (p. 1031) que certains alliages peuvent contenir si peu de gallium (5 à 100 γ) que seule une méthode colorimétrique permet de les analyser. Rappelons que les solutions d'attaque par l'alcool des alliages riches en métal alcalin contiennent également de très faibles concentrations en ion Ga^{3+}.

Aucune méthode satisfaisante ne permettant jusqu'ici les mesures colorimétriques dans le visible, seul accessible au spectrophotomètre Jean et Constant disponible, notre choix s'est porté sur un réactif très connu de l'ion Al^{3+}, l'aluminon, avec lequel Ga^{3+} donne également une réaction colorée : ce sel d'ammonium de l'acide aurine-tricarboxylique produit en effet avec de nombreux éléments en solution faiblement acide, une forte coloration rouge à violette. Un tel réactif a été surtout étudié jusqu'à présent en vue du dosage colorimétrique de Al^{3+} dans certains alliages et dans des produits biologiques. De l'aveu même de E. B. Sandell ([7]), aucune étude systématique de ce réactif n'avait encore été entreprise : les modes opératoires proposés concordant peu sur le choix des paramètres essentiels, nous avons repris cette étude parallèlement avec trois ions différents : Ga^{3+} pour nos dosages, Al^{3+} pour comparer nos résultats avec ceux de la littérature chimique et Fe^{3+}, ion qui pouvait nous gêner, les premiers alliages ayant été chauffés dans des creusets de fer. Ainsi conduite, cette étude d'ensemble a fourni des renseignements nouveaux sur le mécanisme de cette réaction colorée ([8]) ([9]).

Appareils. — Le spectrophotomètre Jean et Constant est muni d'un monochromateur à prisme couvrant tout le visible de 0,4 à 1,0 μ ;

([6]) L. Moser et A. Brukl, *Monatshefte für Chemie*, 1929, **51**, 327.
([7]) E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3e éd., 1959, 298.
([8]) E. Rinck et P. Feschotte, *C. R.*, 1955, **240**, 1618.
([9]) E. Rinck et P. Feschotte, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 230.

il permet de mesurer les extinctions de 0 à 2 avec une sensibilité variant de 0,002 à 0,01 unité.

L'acidité des solutions a été mesurée à l'aide d'un *p*H-mètre Carpéni-Constant à électrodes de verre, qui mesure le *p*H à 0,02 unité près dans le domaine qui nous intéressait ($2{,}5 < p\mathrm{H} < 7{,}0$).

Mise au point.

Plusieurs paramètres doivent être exactement connus et contrôlés pour que les dosages colorimétriques avec l'aluminon soient reproductibles. Il faut en particulier fixer les grandeurs suivantes :

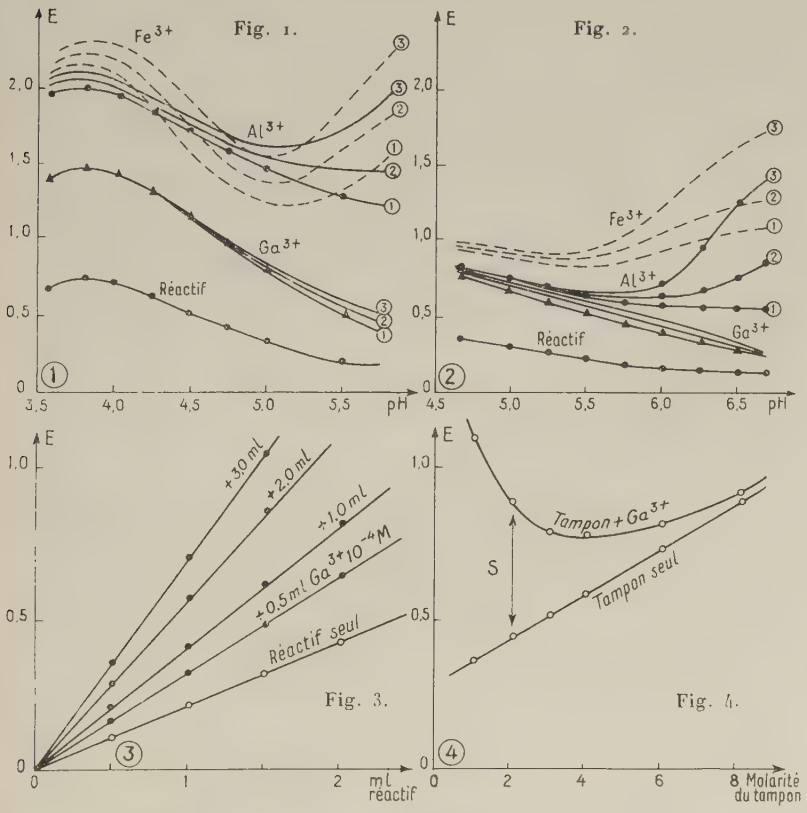


Fig. 1. — Influence du *p*H (tampon acétique 2 M).

Fig. 2. — Influence du *p*H (tampon phtalique 0,5 M).

Fig. 3. — Rôle de la concentration en réactif.

Fig. 4. — Sensibilité S du dosage selon la concentration de la solution tampon.

1) **Le *p*H.** — Le réactif aluminon seul donne un maximum d'extinction correspondant au *p*H 3,8. En milieu plus acide, cette extinction diminue rapidement avec le *p*H et le réactif précipite. Aux approches de la neutralité, la coloration s'affaiblit lentement. En présence de l'un des trois ions Fe^{3+}, Al^{3+} et Ga^{3+}, deux régions donnent une vive coloration : le premier maximum en milieu tamponné acétique (fig. 1) correspond au même *p*H pour les trois ions et pour le réactif seul. Il semble donc ne dépendre que de l'aluminon. Les solutions ainsi préparées restent limpides plusieurs jours. A partir de *p*H 5, un autre maximum s'amorce en milieu phtalique tamponné pour le fer et l'aluminium, mais pratiquement pas pour le gallium. Les solutions obtenues précipitent au bout de quelques heures (fig. 2).

Dans la suite, toutes les solutions étudiées seront ajustées au *p*H 3,8 qui offre la meilleure sensibilité. Remarquons que les ions Al^{3+} et Ga^{3+} pourtant très apparentés réagissent de manières fort différentes avec l'aluminon en milieu neutre. De plus, l'allure des courbes numérotées de 1 à 3 montre que le dosage du gallium à *p*H 3,8 est particulièrement favorisé par la stabilité des valeurs de l'extinction après une demi-heure, tandis que les solutions contenant Fe^{3+} ou Al^{3+} continuent à évoluer lentement.

2) **Les concentrations.** — L'extinction croît proportionnellement à la concentration du réactif (fig. 3), mais on est limité pratiquement par le domaine de mesure des extinctions qui ne doivent pas dépasser la valeur 2,0 et surtout par l'erreur qui peut être commise si la température varie.

La figure 4 montre que l'extinction, en l'absence de Ga^{3+}, croît proportionnellement à la concentration en solution tampon (courbe *a*) ; en présence d'une quantité constante de Ga^{3+}, on obtient la courbe *b*. La différence S définit l'accroissement de l'extinction dû à Ga^{3+}, c'est-à-dire la sensibilité du dosage : on voit qu'il n'y a pas intérêt à dépasser pour la solution tampon la concentration 2 M au-delà de laquelle la sensibilité diminue jusqu'à s'annuler.

La présence d'ions étrangers comme Na^+ produit une interférence négative en diminuant beaucoup la sensibilité (fig. 5). Connaissant par le dosage acidimétrique préalable de Na^+ la teneur de la solution en ion étranger, il faut faire la correction correspondante qu'on lit sur un abaque préparé à cet usage.

3) **Enfin la température** modifie l'extinction selon une loi simple établie de la façon suivante : on chauffe la cuve à mesurer dans un bain d'eau à 40° C. La cuve rapidement nettoyée et séchée est aussitôt placée dans le spectrophotomètre ; on y plonge un thermomètre grain d'orge qui permet de lire à chaque instant la température de la solu-

tion à $\pm$ 0,5° C près. La construction de l'appareil Jean et Constant permet de maintenir ce thermomètre dans la cuve au cours du refroidissement sans perturber les mesures. On constate alors que l'extinction des solutions croît linéairement avec la température dans l'intervalle compris entre 17° et 40° C. Comme le phénomène est réversible, on peut définir un coefficient dE/dt, augmentation de l'extinction rapportée à 1° C. L'expérience montre que ce coefficient est indépendant de la valeur absolue de l'extinction et de la composition des solutions, en particulier de leur concentration en ions Ga^{3+} et Na^{+}. Il ne dépend

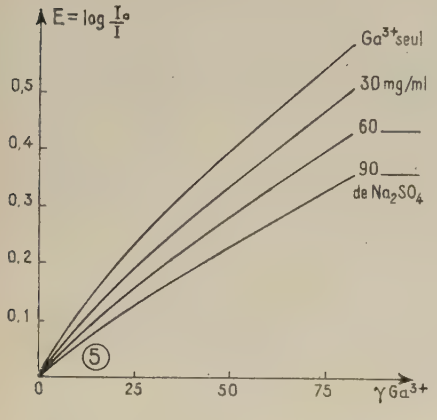


Fig. 5.

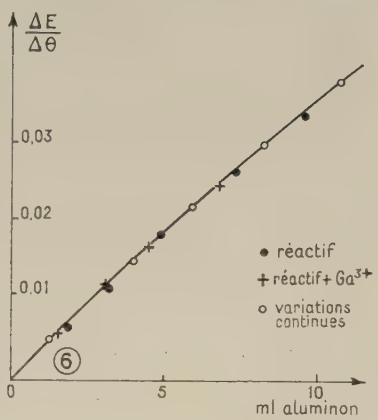


Fig. 6.

Fig. 5. — Influence du sodium sur la sensibilité.

Fig. 6. — Rôle de la température.

en première approximation que de la concentration en réactif aluminon (fig. 6). On peut donc savoir avec précision quelle erreur est introduite dans les mesures par une variation de 1° C dans la solution à étudier, et, le cas échéant, faire la correction.

Le mode opératoire pour doser de faibles quantités de gallium dans un métal alcalin résulte de cette étude : la solution faiblement acide provenant du dosage acidimétrique est portée à l'ébullition pour chasser l'alcool qu'elle contient, puis ajustée au *p*H approximatif de 4 en s'aidant d'un papier indicateur. On lui ajoute après refroidissement complet 10 ml de tampon acétique 4 M de *p*H 3,8 et 2 ml de réactif (solution aqueuse à 0,1 p. 100 préparée depuis au moins une semaine). On ajuste alors le volume à 100 ml et mesure l'extinction au spectrophotomètre, pour $\lambda = 5\ 300$ Å, après une heure d'attente. Il est bon de contrôler la température de la solution et d'effectuer les corrections éventuelles.

Une courbe d'étalonnage préparée dans les mêmes conditions est absolument indispensable.

Dosage du métal alcalin. — Si la teneur en gallium de l'alliage ne dépasse pas 1 à 2 p. 100, on peut opérer par acidimétrie. Les cristaux de combinaison qui existent en faible quantité dans l'alliage sont peu attaqués par l'alcool (chapitre IV) et la quantité de métal alcalin issue de leur décomposition superficielle ne peut être décelée par volumétrie.

Dans tous les autres cas, l'acidimétrie est impraticable du fait que l'hydroxyde $Ga(OH)_3$ précipite avant qu'on ait atteint la neutralisation, dès le *p*H 10. On traite alors le filtrat provenant de la précipitation du cupferronate de gallium (p. 1031). Cette solution contient, en milieu sulfurique 2 N, un peu de cupferron et le sulfate alcalin à doser. On l'évapore à sec en présence d'un peu d'eau oxygénée. On opère ensuite selon la méthode classique.

Grâce à l'eau oxygénée, l'oxydation du cupferron se fait sans résidu goudronneux et la masse saline obtenue est blanche dès sa première cristallisation. Un tel dosage du métal alcalin demande 4 à 5 heures.

CHAPITRE II

Étude thermique des systèmes gallium-sodium et gallium-potassium.

Préparation des métaux.

Le **gallium** mis à notre disposition par la société Péchiney titre 99,9 p. 100 de métal. Il fond à $29{,}76^\circ \pm 0{,}01^\circ$ C, la mesure ayant été faite à l'aide d'un thermomètre Beckman étalonné à $32{,}38^\circ$ C avec le point de transformation du sulfate de sodium à 10 H_2O.

Métal très oxydable dès la température ordinaire, le gallium se recouvre à l'air d'une mince couche protectrice d'oxyde : il est difficile de le manipuler à l'état fondu, car il mouille tous les récipients et s'altère rapidement. Il faut donc morceler le lingot sous liquide protecteur : ainsi on empêche la formation de cet oxyde décelable par le fait que deux gouttes de métal en contact ne peuvent plus s'unir en une seule. Le gallium fondu à l'abri de l'air ressemble à du mercure et il est facile de le diviser en grosses gouttes qu'on fait ensuite recristalliser. Après lavage et séchage, les granules de métal sont pesés.

Le **sodium** provient du métal électrolytique du commerce : il s'agit d'en peser exactement 0,5 à 3,0 g après l'avoir purifié. La première

distillation se fait dans une cornue de verre Pyrex (fig. 7*a*). La deuxième est indispensable pour préparer un métal pur ; nous avons construit une cornue spéciale (fig. 7*a'*) permettant de préparer en une seule opération trois échantillons de métal alcalin. Trois orifices d'écou-

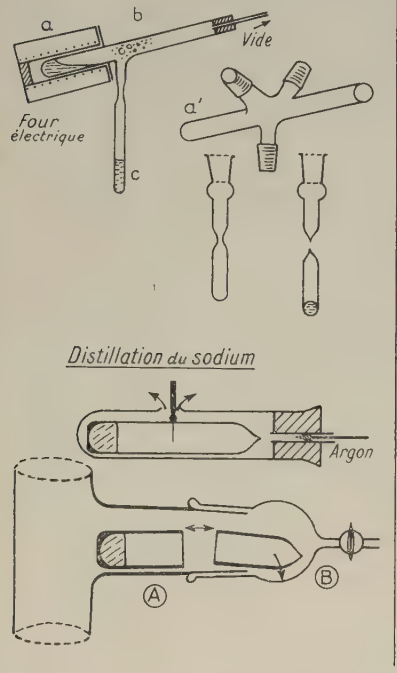


Fig. 7.

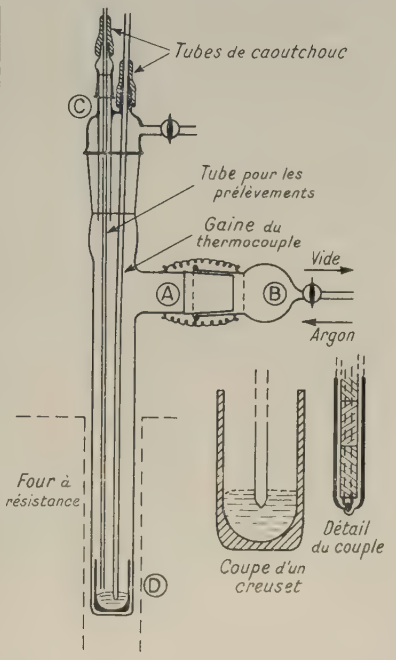


Fig. 8.

Fig. 7. — Préparation du sodium et ouverture d'un tube scellé.

Fig. 8. — Appareil pour l'analyse thermique.

lement permettent de répartir le métal qui distille dans des tubes différents par une rotation de 120° autour de l'axe de la cornue. Les tubes collecteurs tarés sont étirés en leur milieu, ce qui délimite le volume du tube scellé destiné à recevoir le sodium. On mesure ce volume par pesée après remplissage d'eau, ce qui permet ensuite de calculer la poussée de l'air sur le tube scellé. Le poids de sodium qu'il contient peut être ainsi connu à $\pm$ 0,2 mg près. Le potassium se prépare dans les mêmes conditions.

Préparation des alliages.

L'appareil mis au point pour fondre les alliages, effectuer l'analyse thermique et mener à bien toutes les opérations de prélèvement (cf. : fin du chapitre) est en tube de Pyrex à fond plat (fig. 8), muni aux 3/4 de sa hauteur d'une large ouverture latérale prévue pour introduire les métaux et créer le circuit de gaz protecteur BC. La pièce supérieure également démontable comporte deux ouvertures verticales, l'une livrant passage au tube de Pyrex contenant le thermocouple, l'autre aménagée pour recevoir le tube de prélèvement des alliages liquides. La gaine du couple est fixée à l'appareil par un tube de caoutchouc étanche dont la souplesse rend possible l'agitation des alliages fondus.

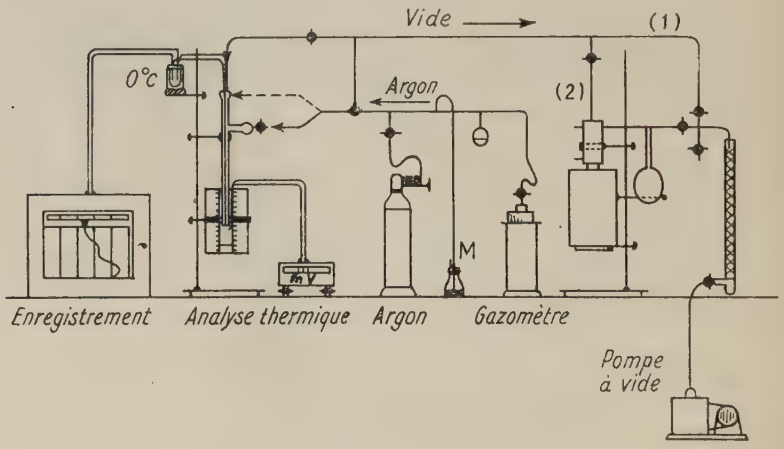


Fig. 9.

L'ensemble est relié à un circuit fournissant soit le vide primaire d'une pompe rotative à huile (circuit 1, fig. 9), soit le vide plus poussé (2.10^{-4} cm Hg) d'une pompe à diffusion (circuit 2). Le circuit d'alimentation en gaz protecteur se termine par un gazomètre pouvant emmagasiner 1 à 2 litres d'argon et maintenir la pression atmosphérique dans tout l'appareil au cours des traitements thermiques. Un manomètre latéral M indique la pression dans le circuit, ce qui permet de régler la vitesse de remplissage en argon et d'éviter, par un montage en soupape de mercure, tout risque de surpression qui décollerait les rodages.

Pour introduire une masse connue de sodium dans l'appareil, on ouvre sous atmosphère d'argon, le tube scellé qui la contient, grâce au dispositif de la figure 7.

L'analyse thermique.

L'expérience ayant montré qu'il fallait, pour fondre complètement certains alliages du gallium avec les métaux alcalins, les chauffer jusqu'à 600° C et plus, l'analyse thermique doit nécessairement se faire sous gaz inerte et à la pression atmosphérique. L'argon utilisé dans ce but ne doit pas ternir la surface brillante du sodium fondu, mais lui conserver son éclat à froid pendant plusieurs jours : ce test de pureté simple et très sûr permet de déceler et de rejeter les bouteilles d'argon impur ; il suffit à nos besoins, car d'autres impuretés (silicium, oxygène) sont de toute façon introduites en très faibles quantités pendant le chauffage des alliages, par une légère attaque des creusets.

Le thermocouple placé dans une gaine protectrice également en Pyrex, dont le bout aminci favorise la transmission de la chaleur (fig. 8), est branché aux bornes d'un potentiomètre enregistreur Philips. On peut donc suivre à chaque instant l'évolution de la température de l'alliage et adapter le régime de chauffage aux conditions assez strictes de l'analyse thermique rapide telle qu'elle a été employée pour les alliages gallium-potassium. Deux couples sont utilisés afin de tirer le meilleur parti de la sensibilité de l'enregistreur : chromel-alumel de — 40° à + 200° C pour étudier, à $\pm$ 0,1° C près, les transformations et les paliers de solidification du sodium et du gallium ; platine-platine rhodié de 400° à 700° C pour explorer, à $\pm$ 0,5° C près, la zone de formation, à partir du mélange fondu, des diverses combinaisons qui peuvent apparaître.

Résultats. — L'étude détaillée du système Na-Ga va nous permettre de choisir le mode opératoire le plus favorable pour le système K-Ga qui sera décrit en fin de chapitre. Les premiers essais effectués avec une vingtaine d'alliages fournissent en première approximation le diagramme d'état reproduit à gauche de la figure 10. Ils permettent de faire quatre constatations qu'il faudra confirmer par des essais plus précis et par d'autres méthodes expérimentales (chapitres III et IV).

1° Formation avec un important dégagement de chaleur d'une combinaison à point de fusion élevé (550° C) pour une composition voisine de 60 p. 100 en atomes de gallium.

2° Existence entre 60 et 80 p. 100 de gallium, d'une deuxième combinaison qui se forme vers 500° C par une réaction péritectique. On note une tendance des creusets à se casser assez fréquemment.

3° Courbe de liquidus horizontale, mais assez mal définie en raison d'une surfusion notable dans la région du diagramme riche en sodium, suggérant l'existence d'une lacune de miscibilité à l'état liquide.

4° Enfin deux eutectiques cristallisant à 98° et 29,7° C (ce dernier avec une importante surfusion) sont probablement constitués par du sodium et du gallium presque purs.

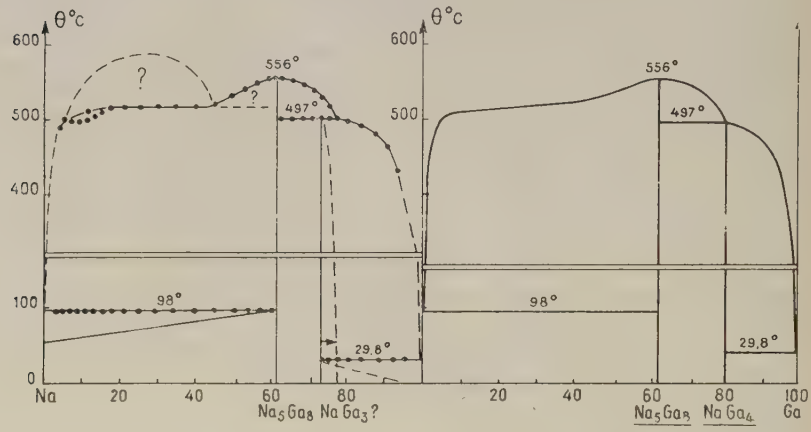


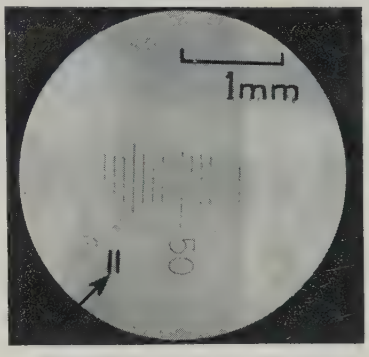
Fig. 10. — Diagramme d'état du système Ga-Na :
— à gauche : première approximation ;
— à droite : d'après l'ensemble des mesures.

Discussion expérimentale de ces résultats.

Ces essais nous ont conduit aux mises au point expérimentales suivantes, destinées à mettre à l'épreuve la reproductibilité des résultats précédents.

Le **choix des matériaux** dans lesquels doit se faire l'analyse thermique est compliqué par la nature même des métaux à étudier : parmi les creusets métalliques possibles, seul le fer décarburé pourrait être employé en présence des métaux alcalins, mais il est attaqué dès 500° par le gallium comme par ses alliages. Le diagramme d'état Fe-Ga étant inconnu, il était préférable de se tourner vers les oxydes réfractaires. En fait, si la silice frittée présente à 800° C une tenue satisfaisante vis-à-vis du sodium dans les conditions relativement brèves des essais thermiques, elle n'offre pas les qualités mécaniques du verre Pyrex, facile à travailler et résistant tout aussi bien à la réduction par les métaux alcalins. Le cliché 1 montre la coupe transversale d'un creuset en Pyrex ayant subi 10 chauffages successifs à 600° C pendant 20 minutes, en présence de sodium pur. La formation d'une couche mince (0,04 mm au plus) de silicium se traduit par une coloration du verre en brun. Par ailleurs, le Pyrex est indifférent jusqu'à son point

de ramollissement, à l'action du gallium : il semble ([10]) que ce fait soit assez général pour l'ensemble des métaux lourds à point de fusion inférieur à 500° C : Zn, Cd, In, Sn, Pb et Bi. De plus, l'appareil lui-même a été construit en verre qui permet l'observation directe de la fusion et de la cristallisation des alliages vers 500°-550° C. En fin d'étude, il est facile de casser le creuset et d'en sortir les alliages qui doivent être conservés en tube scellé.



Cliché 1. — Mesure de l'épaisseur de verre attaqué par le sodium : coupe partielle d'un creuset.

La cassure spontanée de certains creusets observée vers 500° C pour des alliages contenant 60 p. 100 de gallium a d'abord été attribuée à un choc fortuit, mais il se trouve que les craquements perceptibles en l'absence de toute agitation mécanique coïncident avec la fin de la cristallisation de l'une des combinaisons. Le fait que les premiers cristaux formés flottent à la surface de l'alliage fondu prouve que la solidification se fait, comme pour le gallium pur, avec augmentation de volume. Il a même été possible d'évaluer cette expansion avec un creuset qui s'est fendu suivant une génératrice verticale après que le fond plat et circulaire se fût également détaché. La masse cylindrique de l'alliage a légèrement écarté les bords de la fente verticale en utilisant la déformabilité du Pyrex à 550° C. Le calcul de cette expansion au cours de la cristallisation, fondé sur la mesure micrométrique de cette fente ($e = 0{,}70$ mm pour un diamètre du creuset égal à 20,4 mm) montre que le volume spécifique de cet alliage à 62 p. 100 de gallium augmente d'environ 3 p. 100 au cours de la solidification. Il est remarquable que ce résultat, pour approché qu'il soit, présente le même ordre de grandeur que pour le gallium pur ($dV = 3{,}15$ p. 100).

Il reste que, pour éviter cette cassure, nous avons étudié la tenue mécanique de diverses formes de creusets : la forme la plus favorable pour le fond est reproduite en coupe verticale sur la figure 8. L'effort latéral s'exerçant sur une surface oblique tend par réaction des parois à soulever le lingot, ce qui ne serait pas le cas pour une forme cylindrique. Les risques d'éclatement du creuset sont encore réduits, sinon supprimés en opérant sur des volumes d'alliage petits (2 à 3 ml) dont la forme hémisphérique se prête bien à la transmission de la chaleur

([10]) Voir l'étude récente de R. Reich et F. Montariol sur l'étain de zone fondue traité dans le Pyrex, *C. R.*, 1960. **251**, 2350.

vers le centre où plonge l'extrémité du thermocouple. Les effets thermiques étant suffisamment nets, la courbe enregistrée est beaucoup plus précise qu'en présence de volumes d'alliage plus importants, lorsque la place du couple n'est plus indifférente [11].

Étude de la volatilisation des alliages Ga-Na. — Lorsqu'on dispose d'une masse donnée d'alliage, il est commode d'ajouter le gallium par petites quantités successives afin de préparer de nouveaux mélanges : encore faut-il savoir exactement dans quelle mesure l'alliage s'échappe du lingot au cours des chauffages à 550°-600° C. Des essais ont donc été faits avec des échantillons de plus en plus riches en gallium, soumis à un chauffage aussi reproductible que possible. La perte de poids du lingot étant difficile à mesurer sans risque d'oxydation importante, il est plus rapide et plus précis de disposer au-dessus du creuset un tube de verre de même diamètre servant de paroi froide au même titre que l'appareil lui-même dans les essais précédents. Les produits de la volatilisation s'y étant déposés, on extrait ce tube de l'appareil sans toucher au lingot et sans l'altérer. L'analyse de ce dépôt montre qu'il est constitué par du sodium pratiquement pur : ces pertes, mesurées par acidimétrie, oscillent entre 20 et 30 mg de sodium suivant la composition de l'alliage et les conditions du chauffage, lorsque la section du creuset est 3 cm^2.

Le gallium n'est pas entraîné, même quand on chauffe des alliages riches en ce métal : ce résultat, défini dans la limite de sensibilité du dosage colorimétrique de l'ion Ga^{3+} (chapitre I^{er}), s'explique par la très faible tension de vapeur du gallium à 550° C ; il tend à prouver que les composés définis apparaissant dans l'état solide sont bien dissociés à l'état fondu, ce que suggère d'ailleurs le maximum très arrondi du liquidus au voisinage de la composition 60 at. p. 100 de gallium.

Pour la conduite de l'analyse thermique, il y a donc intérêt à opérer assez vite pour limiter cette volatilisation du sodium ainsi d'ailleurs que l'attaque du creuset. Le chauffage et le refroidissement d'un alliage donné (40-60-80 p. 100 de Ga) à des vitesses variables comprises entre 5° et 60° C/minute au voisinage de 500° C montrent que l'erreur dans la mesure des points de transformation ne dépasse pas 2° à 3° C, par excès lors du chauffage et par défaut pendant le refroidissement. Même les retards à la transformation dus à la surfusion semblent réduits quand le refroidissement devient plus rapide. Mais il faut souligner que ce résultat n'est valable que pour des volumes d'alliage ne dépassant pas 3 ml.

Nous verrons en fin de chapitre que sans cette constatation, il eût

---

[11] Étude de ce problème par A. Kohn et J. Philibert, Mémoires scientifiques, *Rev. métallurg.*, 1960, **57**, 293.

été impossible d'étudier le diagramme d'état gallium-potassium. Le diagramme Ga-Na étant connu par l'analyse thermique lente, nous avons constaté qu'une allure plus rapide du chauffage et du refroidissement donnait les mêmes points de transformation à une petite correction près (2° à 3° C). Ayant donc vérifié la méthode rapide sur un diagramme bien connu, nous pourrons légitimement l'utiliser pour le système Ga-K.

Retards à la transformation. — Nous venons de signaler que les surfusions assez importantes pouvaient se produire lors du refroidissement lent des alliages Ga-Na, atteignant 10° et même 15° C dans la région du diagramme riche en sodium. De tels retards perturbent la détermination du liquidus précisément dans l'intervalle de composition (5 à 40 p. 100 de Ga) où il faudrait connaître cette courbe avec le plus de précision. Afin de lever l'indétermination sur l'existence d'une lacune de miscibilité à l'état liquide, nous disposons de deux méthodes expérimentales et d'un contrôle théorique :

1) les courbes de réchauffement donnent une ligne de liquidus plus précise qui se révèle faiblement oblique ;

2) la méthode de prélèvement de phase liquide à température constante (fin du chapitre) montre que pour 2 à 5 p. 100 de Ga, le liquidus s'infléchit d'une manière continue vers une pente faible distincte de l'horizontale ;

3) une zone de non-miscibilité liquide devrait provoquer de 40 à 60 p. 100 une réaction péritectique avec un palier thermique vers 520°C dont la longueur maximale se situerait vers 40 p. 100 de Ga (fig. 10). Un tel palier n'a jamais été observé.

La surfusion caractéristique du gallium se retrouve lorsque ce métal constitue, de 75 à 100 p. 100, la phase eutectique cristallisant à 29,7° C. Pour éviter des retards atteignant facilement 30° C, on peut jeter un germe cristallin dans l'alliage, mais il est plus simple d'étudier les courbes de réchauffement. Notons que pour les transformations liquide-solide étudiées, le degré de surfusion ne semble pas dépendre de l'enrichissement de l'alliage en impuretés telles que l'oxygène et le silicium.

Reproductibilité des résultats et pureté. — Une étude spéciale du rôle de ces impuretés introduites dans les alliages aux dépens du Pyrex était indispensable pour savoir si la précision des mesures thermiques n'était pas entachée d'une erreur importante, comme cela peut se produire avec les alliages de métaux alcalino-terreux par suite de leur nitruration. En fait, des essais de chauffage répétés 10 fois (cliché 1, p. 1040) dans le même creuset avec des alliages contenant 20 à 30 p. 100 de gallium, donc riches en métal alcalin libre, ont montré que l'attaque d'ailleurs superficielle du creuset était sans influence

décelable sur les températures de transformation. Seul le sodium donne à la longue des paliers de solidification moins nets en présence d'oxyde. Mais l'oxygène combiné capable de modifier ces paliers provenait toujours d'une oxydation accidentelle par voie gazeuse.

*
* *

Ces différents facteurs capables de perturber les mesures ayant été étudiés, nous avons refait une étude d'ensemble du diagramme d'état Ga-Na au moyen de 40 alliages : les résultats en sont reportés sur la figure 10. Mesurée dans des conditions de refroidissement aussi reproductibles que possible, la longueur des paliers de Tammann est rapportée à une quantité constante d'alliage, compte tenu du fait que la longueur de ces paliers ne croît pas linéairement avec la masse du constituant qui cristallise, mais suit une courbe étudiée par un étalonnage préalable. En effet, les pertes par rayonnement au cours du phénomène de cristallisation tendent à diminuer, en valeur relative, quand la masse d'alliage augmente.

Grâce à ces corrections, les paliers de Tammann mesurés diminuent suivant une droite qu'il est plus facile d'extrapoler en fonction de la composition. On trouve alors une réponse plus précise aux trois points soulevés (p. 1039) par l'étude approximative :

1) Le liquidus passe par un maximum peu accentué à 556° C $\pm$ 1° C situé à 61,5 $\pm$ 0,2 p. 100 de gallium. La combinaison correspondante, à laquelle on peut attribuer la formule Na_5Ga_8, semble définie dans un domaine très étroit de composition : le palier de cristallisation du sodium disparaît en effet pour 61,5 p. 100 de Ga, tandis que s'amorce à 497° C une transformation péritectique indiquant l'apparition d'une seconde phase. Afin de vérifier si l'équilibre était bien établi dans l'état solide correspondant, nous avons chauffé deux alliages (à 58 et 61 p. 100 de Ga) à 90° C pendant 6, puis 15 heures, afin de favoriser un échange éventuel entre les phases Na et Na_5Ga_8. Ces essais, suivis d'un lent réchauffage pour déceler la fusion du sodium restant, ont montré que la quantité de ce métal n'avait pas diminué de façon décelable pendant le recuit. Si donc la solubilité de Na_5Ga_8 dans le sodium existe, les faits suggèrent qu'elle doit être très faible, en tout cas inférieure à 0,2 p. 100, limite de sensibilité de la méthode.

2) L'étude des paliers de Tammann donnés à 497° C par la seconde phase ne peut se faire qu'après recuit vers 480° pendant au moins 6 heures, puisque la réaction péritectique se fait par diffusion du gallium dans un composé Na_5Ga_8 cristallisé. Ces paliers passent par un maximum peu net pour 75 p. 100 de Ga. La précision donnée par le graphique n'est pas très bonne, sans doute à cause de la très faible conductivité thermique de ces alliages (chapitre III). Simultanément,

le palier du gallium diminue pour disparaître à la composition de 77 p. 100, ce qui nous conduit à écrire la réaction :

$$Na_5Ga_8 + 7Ga \rightarrow 5NaGa_3$$

si l'on convient d'appeler provisoirement ainsi la phase bien distincte de la première par son aspect et ses propriétés chimiques, dont la formule exacte ne pourra être établie qu'après séparation du gallium par centrifugation (chapitre IV).

3) Nous avons montré précédemment que l'existence d'une lacune de miscibilité à l'état fondu semblait très peu probable : la pente du liquidus ne s'annule jamais et l'on n'observe pas la réaction péritectique qui lui serait nécessairement associée. Nous verrons enfin, à propos du diagramme Ga-K pour lequel une telle lacune existe effectivement, que les conditions relativement rapides du refroidissement provoquent dans la phase liquide, au moment de la démixtion, la formation d'un fin « brouillard » de liquide beaucoup plus riche en gallium (environ 60 p. 100, point B du diagramme). N'ayant pas le temps de s'agglomérer en une phase liquide distincte, ces gouttelettes se retrouvent à froid lors de l'attaque du potassium par l'alcool, sous forme d'un nuage de fines plaquettes solides qui restent en suspension dans les produits de l'attaque et ne se déposent que lentement.

Prélèvement de phase liquide à température constante.

De nombreux diagrammes d'équilibre entre métaux présentent, comme nous venons de le constater dans le cas du système Ga-Na, une courbe de liquidus presque verticale au voisinage de l'un des métaux purs. En raison même de la faible concentration en métal étranger, l'analyse thermique ne permet plus de situer exactement le liquidus qui n'est de ce fait jamais étudié. Or la connaissance précise d'une telle courbe présente tout de même l'intérêt de donner la composition de l'eutectique cristallisant à basse température, qui est, dans notre étude, du sodium presque pur. Les prélèvements de phase liquide à différentes températures bien définies nous permettront de préciser, par extrapolation de la courbe jusqu'à 98° C, la composition de cet eutectique.

Principe et méthode opératoire. On porte l'alliage de composition *b* à une température permettant la fusion complète des constituants, puis on le laisse refroidir jusqu'à la température T_s à étudier, qui est maintenue assez longtemps (environ 15 minutes) pour que l'équilibre entre les phases solide et liquide s'établisse. On aspire alors dans un tube de Pyrex préchauffé, de faible diamètre, une petite quantité d'alliage liquide et on remonte aussitôt le tube pour le séparer du reste

de la masse métallique. L'analyse de cet échantillon fournit la solubilité S du gallium, ou mieux de la combinaison Na_5Ga_8 dans le sodium fondu à la température du prélèvement (Voir au chapitre Ier la description de la méthode) ([12]).

On peut ensuite recommencer l'opération après avoir stabilisé la température à une valeur plus basse. Avec un seul alliage de composition initiale b, on peut ainsi étudier tout le liquidus compris entre le point B et l'eutectique E. La composition de ce dernier est la limite vers laquelle tend la solubilité S quand on atteint la température de cristallisation complète de l'alliage.

Résultats. — La courbe 1 de la figure 11 reproduit le liquidus du système Ga-Na entre 0 et 2 p. 100 de gallium. On remarque que cette courbe coïncide à partir de 1,5 p. 100 de Ga avec les résultats de l'analyse thermique. Quant à la composition de l'eutectique, l'analyse conduit à la valeur extrêmement faible de $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ at. p. 100 de gallium à 100° C.

La courbe 2 donne le liquidus du système Ga-K déterminé avec un petit nombre de prélèvements : la solubilité du gallium dans le potassium fondu est environ 10 fois plus faible que dans le sodium fondu, dans tout l'intervalle de température compris entre le point de fusion du métal alcalin et 350° C. Au-delà de cette température, les deux systèmes se différencient nettement.

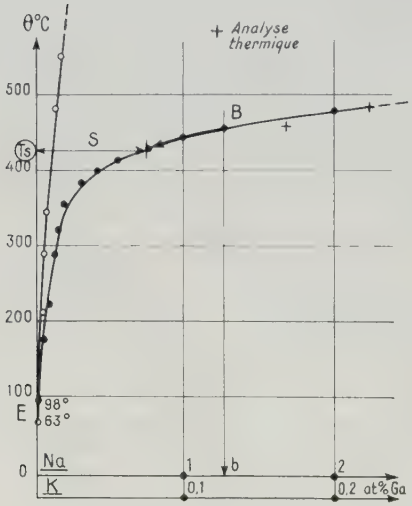


Fig. 11. — Parties des diagrammes Ga-Na et Ga-K riches en métal alcalin, étudiées par prélèvement isotherme d'échantillons liquides.

Le diagramme d'équilibre gallium-potassium.

Après avoir vérifié sur le diagramme Ga-Na déjà connu par analyse thermique lente que des refroidissements et des réchauffements beaucoup plus rapides (60° C/minute au lieu de 5° à 6° C/minute) ne donnaient qu'une erreur systématique de quelques degrés si l'on prend soin d'opérer sur des volumes petits d'alliage (de 2 à 4 ml), nous avons établi

([12]) E. Rinck et P. Feschotte, *C. R.*, 1960, **250**, 1489.

le diagramme gallium-potassium reproduit à la figure 12 ([13]). Seule l'analyse thermique rapide permet d'obtenir des points reproductibles, car en chauffant les alliages au voisinage de 700° C, il faut compter avec une volatilisation rapide du potassium et avec le ramollissement du Pyrex. Les pertes en potassium ont également été mesurées, ce qui permet d'effectuer les corrections de composition indispensables. On remarque une grande ressemblance des diagrammes Ga-Na et Ga-K sur laquelle

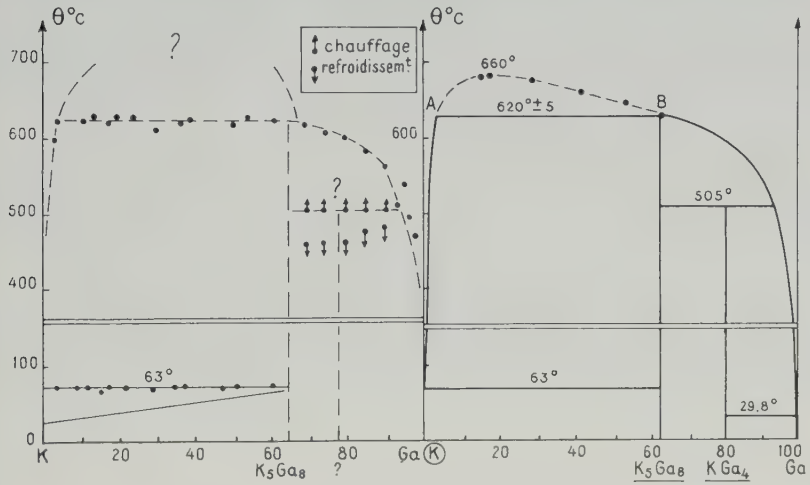


Fig. 12. — Diagramme d'état du système Ga-K.
— à gauche : première approximation ;
- à droite : d'après l'ensemble des mesures.

nous reviendrons au chapitre V. Les paliers de Tammann mesurés pour le potassium s'annulent à une composition comprise entre 60 et 65 p. 100 de gallium. Par analogie avec la formule Na_5Ga_8 et compte tenu de la parenté entre les deux métaux alcalins, nous pouvons considérer la formule K_5Ga_8 comme vraisemblable. La deuxième combinaison qui se forme par réaction péritectique à 505° ± 2° correspond elle aussi au composé KGa_3 par analogie avec $NaGa_3$. Le palier de solidification du gallium s'annule en effet vers 75 p. 100 après un recuit des alliages pendant 6 heures à 300°. Si la forme du liquidus révèle nettement l'existence d'une lacune de miscibilité à l'état fondu entre 4 et 60 p. 100 de gallium, elle ne peut nous renseigner avec plus de précision sur la formule des composés définis. Nous allons tenter de les isoler (chapitre IV) par centrifugation et par dissolution du métal alcalin.

*
* *

([13]) E. Rinck et P. Feschotte, *C. R.*, 1961, **252**, 3592.

Au terme de cette étude thermique des systèmes Ga-Na et Ga-K, nous possédons déjà un certain nombre de renseignements permettant d'en tracer les diagrammes. L'aspect très particulier de ces diagrammes nous conduira à étudier plus particulièrement les propriétés physiques de ces alliages. En raison des températures très élevées qui caractérisent le système Ga-K, nous avons limité cette étude à la mesure sur les alliages Ga-Na de propriétés telles que : conductibilité électrique et thermique, densité, chaleur de formation et susceptibilité magnétique. Seules ces propriétés pourront nous donner une idée de la nature et du mode de liaison de ces combinaisons si difficilement fusibles.

CHAPITRE III

Propriétés physiques du système gallium-sodium.

Nous avons vu que l'analyse thermique permettait d'étudier avec une bonne approximation l'ensemble du diagramme d'état gallium-sodium, puisque la méthode des paliers de Tammann nous a conduit à donner aux deux composés définis qui se forment les formules Na_5Ga_8 et $NaGa_3$. Nous avons montré que la première combinaison n'existait que dans un domaine très étroit de composition, alors qu'un doute subsistait pour $NaGa_3$ en raison de l'imprécision sur la mesure des paliers de réchauffement.

Il était donc indispensable de confirmer par d'autres méthodes l'existence et, si possible, la formule de ces deux composés. Nous avons fait appel à diverses propriétés physiques telles que la chaleur de formation, la densité, les conductibilités électrique et thermique, enfin la susceptibilité magnétique. Nous verrons que si ces propriétés confirment d'une manière très nette l'existence des combinaisons, elles ne nous permettent pas en fait de mieux connaître les formules étudiées, à cause des valeurs numériques extrêmes ou peu précises qui ont été trouvées. Mais leur ordre de grandeur, en particulier pour la conductivité électrique, fournit de précieux renseignements sur la nature des liaisons présentes dans ces combinaisons, à tel point qu'on peut se demander si le terme d'alliage est bien approprié pour les désigner (Chapitre V).

1° Chaleur de formation.

Dès 1934, Gilfillan et Bent [3] ont signalé, dans leur étude sur un seul alliage contenant 33 p. 100 de gallium, que la réaction de ce métal sur le sodium était fortement exothermique ; mais ces auteurs ne pré-

[3] E. S. Gilfillan et H. G. Bent, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1661.

cisent pas leurs conditions expérimentales. Nous avons effectivement retrouvé ce dégagement de chaleur lors du chauffage des deux éléments : la réaction ne peut s'amorcer qu'entre les deux métaux fondus, c'est-à-dire à partir de 100° C. L'état de surface des deux phases métalliques en contact joue un rôle important pour le démarrage de la réaction : même si le sodium est absolument intact, le gallium, pour sa part, présente toujours une fine couche d'oxyde jouant le rôle d'isolant entre les deux métaux. Seule l'agitation de ceux-ci permet de déchirer cette peau et la réaction s'amorce aussitôt. Par contre, si les métaux sont laissés à eux-mêmes, la réduction ou la rupture locale de la couche de galline, par suite de tensions mécaniques dans la goutte de gallium qui tend à s'étaler, est affaire de temps et surtout de température. Dans ce cas, la réaction se déclenche d'elle-même avant qu'on ait atteint 250° C.

Le dégagement de chaleur étant assez rapide, il était intéressant de mesurer cet échauffement en fonction de la composition des alliages. Le creuset contenant les deux métaux intacts est placé, sous protection d'argon, dans un four électrique maintenu à 150° C. La température du creuset croît d'abord rapidement, pour se stabiliser ensuite, après la fusion du sodium, vers 120°-130° C. Le mouvement le plus faible de la gaine du couple suffit alors à provoquer la réaction entre les deux métaux : on mesure la différence entre la température de départ de cette réaction et le maximum atteint par la masse de l'alliage. Il arrive que la réaction ne soit pas complète malgré une agitation régulière : le composé solide qui se forme assez brutalement peut emprisonner dans sa masse un peu de gallium qui devrait normalement réagir. Ici encore, on voit l'avantage que présente l'étude de ces phénomènes sur des volumes de métal relativement petits : la chaleur dégagée peut se répartir rapidement dans toute la masse dont l'homogénéisation est par ailleurs bien plus facile qu'avec des volumes plus importants.

On admet que la réaction a été complète lorsque, pendant le chauffage ultérieur à 500° C, on ne décèle aucun autre dégagement calorifique sur la courbe enregistrée. Cela n'est guère le cas que pour des alliages contenant moins de 20 p. 100 de gallium : on peut voir sur la figure 13 que la variation d'enthalpie du système Ga-Na passe par un maximum très accentué au voisinage de la composition Na_5Ga_8. Il aurait été très utile de mesurer par calorimétrie la chaleur de formation de ce composé : malheureusement, sa décomposition complète dans l'acide chlorhydrique demande plus d'une journée, même si l'on broye finement la substance avant de l'introduire dans l'acide. Nous verrons en étudiant les propriétés chimiques de ces combinaisons (chapitre IV) qu'il se forme intermédiairement du gallium métallique liquide : celui-ci tend à s'agglomérer en gouttelettes qui sont très difficiles à dissoudre dans les conditions de l'expérience. Or une mesure calorimétrique ne donne de bons résultats que si la réaction est terminée après 10 à 15 minutes.

Remarque. — Afin d'évaluer l'ordre de grandeur de cette chaleur de formation de Na_5Ga_8, nous avons comparé l'élévation de température provoquée par de petites quantités de gallium réagissant sur un excès de sodium avec celle que l'on obtient, dans les mêmes conditions expérimentales, avec l'étain qui produit le composé Na_4Sn dont la chaleur de formation est connue (6,8 kcal/at. g) ([14]). On trouve dans ces conditions que les combinaisons Na_4Sn et Na_5Ga_8 se forment avec des variations d'enthalpie comparables, celle de Na_5Ga_8 étant cependant un peu plus faible.

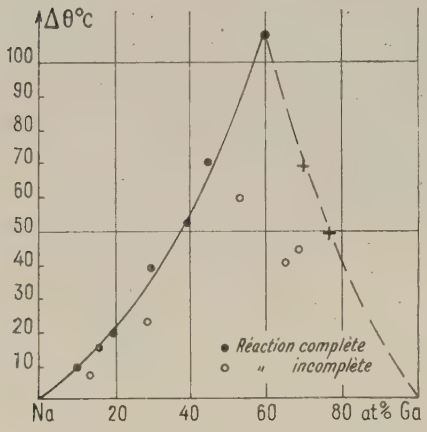


Fig. 13. — Échauffement $\Delta\theta$°C dû à la réaction du sodium sur le gallium, en fonction de la composition.

La portion droite de la courbe (fig. 13) n'a pas été tracée parce que, dans cet intervalle de composition, ce n'est pas le composé $NaGa_3$ qui se forme par combinaisons des éléments : en effet, lorsque sont mis en contact les deux métaux fondus, la réaction gouvernée par des facteurs topochimiques et thermodynamiques conduit nécessairement à la formation du composé Na_5Ga_8. Il s'ensuit qu'en préparant un alliage à 80 p. 100 de gallium, le sodium présent se combine à cet élément pour donner Na_5Ga_8 alors que, pour cette composition, la phase correspondant à l'équilibre thermodynamique devait être $NaGa_3$. La chaleur de formation de celle-ci est moindre, comme il est facile de le vérifier en observant l'allure des courbes de chauffage obtenues avec les alliages ainsi préparés : après le dégagement de chaleur important qui s'effectue entre 100° et 200°, le mélange reste en équilibre métastable jusqu'à 500°, température à laquelle la combinaison Na_5Ga_8 réagit sur l'excès de gallium suivant la réaction :

$$Na_5Ga_8 + 7Ga \rightarrow 5NaGa_3$$

qui est endothermique. L'absorption de chaleur correspondante est nettement visible sur la courbe d'enregistrement thermique.

En conséquence, il semble bien que puisse s'appliquer à ce système Ga-Na la règle selon laquelle, dans un diagramme donné où se forment plusieurs composés définis, la plus grande chaleur de formation correspond à la combinaison qui possède le point de fusion le plus élevé ([15]).

([14]) W. Biltz, *Z. Metallkunde*, 1937, **29**, 73.
([15]) O. Kubaschewski, *Z. Elektrochemie*, 1942, **48**, 559.

2° Densité.

La méthode pycnométrique ne donne de bons résultats que si l'alliage est plongé sous vide dans le liquide de référence, afin d'éviter les inclusions gazeuses. L'échantillon à étudier ayant été rapidement décollé de son creuset de verre, en opérant sous un entonnoir débitant de l'argon, est d'abord pesé sous vide dans un tube taré. Il est ensuite transvasé dans un tube de verre où l'on fait le vide. Une ampoule à brome lui est adaptée latéralement par l'intermédiaire d'un tube capillaire destiné à limiter le débit de vapeur qui peut être créé par le liquide pycnométrique aspiré de l'ampoule. Après un quart d'heure de dégazage, on introduit lentement le liquide de l'ampoule dans le tube de façon à noyer complètement l'alliage. Il ne reste plus alors qu'à le transvaser dans le pycnomètre plein de liquide. Nous avons choisi la tétraline en raison de sa densité très favorable (0,9715 à 21° C) et de sa faible volatilité.

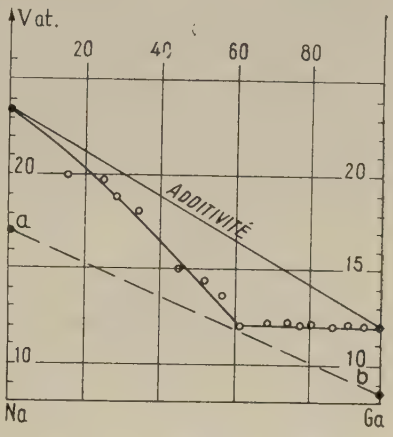


Fig. 14. — Volume atomique des alliages Ga-Na.

Malgré ces précautions, on remarque une certaine dispersion dans les résultats qui sont exprimés (fig. 14) en volume atomique. Cela provient de l'erreur relative plus élevée pour les faibles densités.

Après la pesée, l'alliage doit être analysé.

Résultats. — Le volume atomique des alliages Ga-Na subit une contraction maximale pour la concentration correspondant au composé défini Na_5Ga_8. On remarque de plus que ce volume reste constant, aux erreurs d'expérience près, de 62 à 100 p. 100 de gallium. Nous aurons l'occasion de revenir sur ces résultats dans la discussion générale (chapitre V).

3° Conductibilité électrique.

Les propriétés mécaniques et chimiques des alliages gallium-sodium nous ont obligé à effectuer les mesures de résistance par la méthode de Thomson, sur des alliages contenus dans une cellule en Pyrex. Le remplissage de ces tubes se fait selon une méthode décrite à la fin

du chapitre II à propos de la détermination de la très faible solubilité du composé Na_5Ga_8 dans le sodium fondu. L'alliage à étudier, de composition connue, est chauffé sous argon au four électrique, jusqu'à une température dépassant de 30° à 40° C son point de solidification commençante. Il est alors aspiré sous une dépression de 5 à 10 cm de mercure dans une cellule conductimétrique (fig. 15) munie de sept électrodes et préalablement étalonnée au mercure. Ces électrodes permettent la mesure de la résistance sur quatre portions de circuit placées en série, lorsqu'on fait passer par l'intermédiaire des deux électrodes extrêmes un courant dont l'intensité est exactement connue. Après remplissage et refroidissement complet de la cellule collée à l'extrémité inférieure du tube de prélèvement, celle-ci est détachée de son support et fermée rapidement à ses deux extrémités à l'aide de

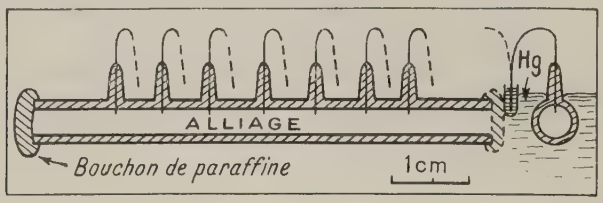


Fig. 15. — Coupe en grandeur naturelle d'une cellule conductimétrique en Pyrex avec 7 électrodes de platine.

paraffine. Les mesures sont effectuées dans un bain de mercure dans lequel on plonge la cellule et dont la température, connue à 0,1° C près, peut être portée de 18° à 40° C à l'aide d'une faible résistance. En chauffant très lentement le bain de mercure (10° C/heure), il est ainsi possible de déterminer à la fois la résistivité de l'alliage à la température de référence de 25° C et le coefficient thermique de cette résistivité. Après les mesures, l'alliage est mis en solution et analysé.

Il a été nécessaire de construire ces cellules à électrodes multiples en raison de la tendance de certains alliages (de 50 à 70 p. 100 de Ga) à former des cassures transversales pendant le refroidissement. Grâce à ces électrodes très voisines soudées à un tube de verre de petites dimensions ($\varnothing$ = 2,4 mm), on peut espérer faire au moins une mesure si l'on dispose de quatre électrodes consécutives pour lesquelles le circuit de l'alliage n'est pas interrompu. Les mesures de tension aux bornes du pont de Thomson ont été faites à l'aide d'un potentiomètre AOIP sensible au microvolt.

Résultats. — Les valeurs trouvées pour la résistivité des métaux purs sont en bon accord avec celles de L. Hackspill ([16]) et de R. W. Powell ([17]) :

([16]) L. Hackspill, *Ann. Chim. Phys.*, 1913, n° 8, **28**, 308.
([17]) R. W. Powell, *Proc. Ray. Soc.*, 1951, A **209**, 525.

Sodium à 25° : $\rho = 4{,}8.10^{-6}$ Ω/cm (Hackspill) ; tr. : $4{,}9.10^{-6}$ Ω/cm.
Gallium à 25° surfondu : $\rho = 25{,}7.10^{-6}$ Ω/cm (Powell) ; tr. : 26.10^{-6} Ω/cm.

La courbe de résistivité des alliages passe pour la composition correspondant à Na_5Ga_8 par un maximum si aigu que nous avons dû employer, pour la reproduire, des ordonnées logarithmiques. La résistivité de cette combinaison, de l'ordre de 10^{-2} Ω/cm, a été obtenue par extrapolation de deux courbes dont la pente est si forte que la précision ne peut guère dépasser 20 p. 100.

Le minimum de résistivité à 80 p. 100 de gallium correspond à la disparition de la phase Na_5Ga_8 mauvaise conductrice, confirmant ainsi le point péritectique établi par l'analyse thermique. Il n'est pas étonnant que le deuxième composé défini $NaGa_3$, dont la résistivité peut se déduire par extrapolation de la portion *ab* de courbe jusqu'à 75 p. 100 de Ga, soit masqué par la phase Na_5Ga_8 1 000 fois plus résistante.

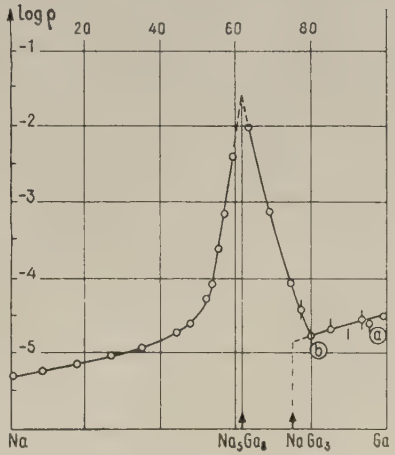


Fig. 16. — Résistivité des alliages gallium-sodium.

Remarquons également que les points expérimentaux, régulièrement répartis sur la courbe jusqu'à 75 p. 100 de Ga, tendent ensuite à se disperser fortement. Pour savoir d'où provient ce phénomène, il fallait d'abord éliminer la forte anisotropie du gallium solide en opérant toujours sur des alliages préalablement chauffés à 40° C et refroidis ensuite lentement, afin que se maintienne pendant toutes les mesures la surfusion de la phase gallium. Malgré cette précaution, la dispersion des résultats restait considérable. En prélevant successivement plusieurs échantillons du même alliage, nous avons ensuite vérifié que la résistivité varie sans aucun lien avec l'ordre de prélèvement, ce qui élimine l'éventualité d'une action sur la résistivité des quantités nécessairement croissantes d'impuretés qui sont introduites dans l'alliage lors de chaque fusion à 550° C. De plus, les 4 valeurs de ρ mesurées sur un même échantillon diffèrent nettement d'une extrémité à l'autre du tube, mais sans ordre défini qui permettrait d'attribuer ces anomalies à une hétérogénéité de l'alliage apparue pendant le refroidissement. Nous sommes donc conduit à attribuer à la phase $NaGa_3$ une anisotropie électrique qui la rapproche beaucoup du gallium solide.

Coefficient thermique de résistivité. — D'une manière générale, la résistance des alliages étudiés croît linéairement avec la température, mais la pente de $\frac{d\rho}{d\theta}$ de cette droite varie considérablement avec la composition des échantillons (fig. 17). Ce coefficient suit, en fonction de la composition, une loi très semblable à celle de la résistivité elle-même. Il montre que les alliages gallium-sodium possèdent, malgré leur résistivité parfois très élevée, les caractéristiques d'un conducteur métallique.

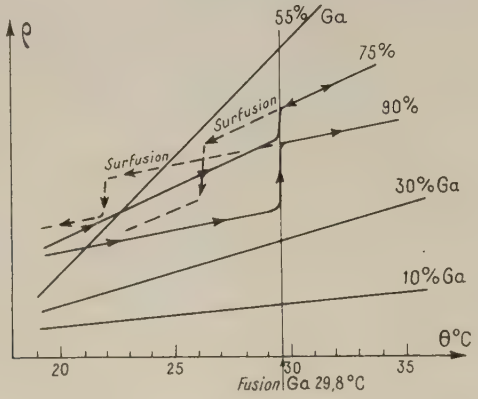


Fig. 17. — Évolution de la résistance de différents alliages Na-Ga en fonction de la température.

Enfin les courbes $\rho = f(\theta)$ obtenues pour des alliages contenant du gallium libre présentent une discontinuité très nette à la température de fusion de cette phase, ce qui nous a permis de mesurer avec précision cette température (29,8° C) qui est bien celle du gallium, mais aussi de vérifier l'anisotropie électrique de ce métal. Les valeurs de la résistivité de l'échantillon complètement cristallisé ne sont en effet pas reproductibles, comme le montre le cycle d'échauffement et de refroidissement de la figure 17. Elles tendent à prouver que l'orientation cristalline du gallium est complètement détruite à chaque fusion, même si l'on dépasse de 1/2° C seulement, et pendant un temps très court, le point de fusion du métal.

4° Conductibilité thermique.

Il était intéressant d'évaluer pour quelques alliages gallium-sodium de composition connue cette propriété caractéristique de l'état métallique, afin de voir si elle subit les mêmes variations que la conductibilité électrique.

Le dispositif expérimental (fig. 18) comporte un tube de Pyrex long de 15 cm, de petit diamètre intérieur (3 mm) dans lequel ont été aménagées à intervalles réguliers de petites encoches devant recevoir

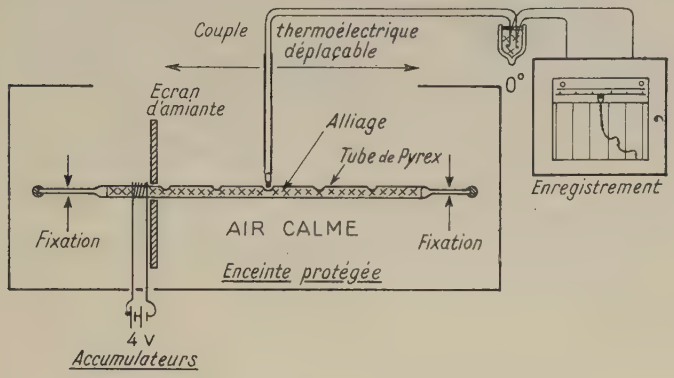


Fig. 18.

l'extrémité d'un thermocouple. Le tube est chauffé extérieurement à l'une de ses extrémités par une petite résistance électrique. La mesure

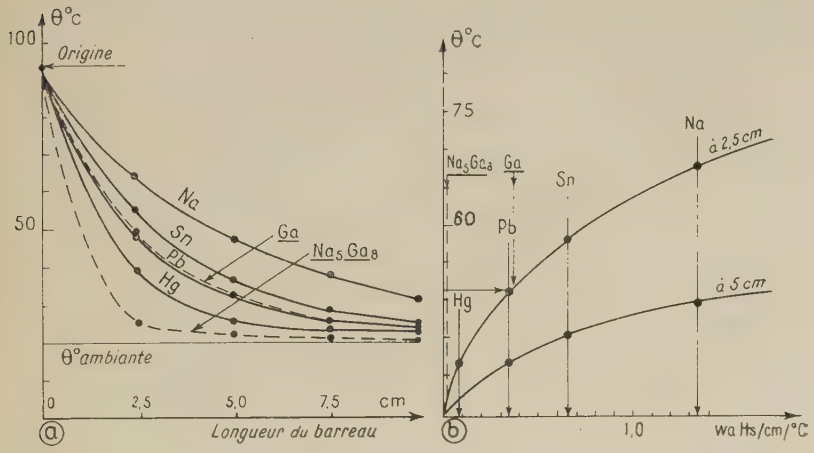


Fig. 19. — Détermination de la conductibilité thermique du gallium et du composé Na_5Ga_8.

consiste à enregistrer la température indiquée par le thermocouple dans chaque encoche en débit thermique stationnaire et dans une atmosphère calme. Cet équilibre est obtenu pour le couple au bout de

15 à 20 minutes. On s'assure en effectuant les mesures plusieurs fois d'un bout à l'autre du tube, que les valeurs de la température sont bien reproductibles. Ce but est atteint à la seule condition d'alimenter la résistance chauffante par un courant bien stable, ce qui est obtenu avec deux accumulateurs.

On remplit par aspiration sous atmosphère protectrice le tube de verre avec différents métaux dont la conductibilité thermique est connue (watts/cm/°C) mercure : 0,0836, plomb : 0,352, étain : 0,657, sodium : 1,35 (International Critical Tables).

Le faisceau de courbes obtenues (fig. 19*a*) possède un point de départ à température constante, soit 95° C, réglable par déplacement de la résistance chauffante le long du tube. Il suffit de reporter sur une courbe d'étalonnage (fig. 19*b*) la température mesurée en un point donné du tube en présence des différents métaux.

Résultats. — La valeur trouvée par cette méthode pour la conductibilité thermique du gallium liquide est 0,35 ± 0,02 W/cm/°C. Elle se rapproche d'une manière satisfaisante, vu la simplicité de l'appareil de mesure, de la seule valeur actuellement publiée, soit 0,336 ± 0,005 W/cm/°C ([18]).

Pour la combinaison Na_5Ga_8, on trouve par la même méthode une valeur extrêmement faible de l'ordre de 0,010 W/cm/°C, dix fois plus faible que celle des métaux réputés mauvais conducteurs de la chaleur, tels que le bismuth ou le mercure. L'ordre de grandeur de cette valeur classe le composé Na_5Ga_8 parmi les sels.

5° Susceptibilité magnétique.

La méthode de mesure est celle de Gouy ([19]), décrite dans son dispositif expérimental par W. Klemm ([20]). L'alliage finement pulvérisé sous atmosphère protectrice d'argon est introduit dans un tube de verre cylindrique allongé et de faible diamètre (1 mm au plus) qui est ensuite scellé sous vide. La pulvérisation, facile pour les alliages de composition voisine de Na_5Ga_8 très friables et de faible dureté, se complique quand on opère en présence de gallium libre. Ce métal présente en effet au voisinage de son point de fusion, c'est-à-dire à température ordinaire, une tendance à coller au verre. Il faut alors opérer à la température de — 50° C obtenue en plongeant rapidement, dans l'air liquide, le tube à essai à fond renforcé qui sert de récipient : le gallium, devenu friable et cassant, peut alors être pulvérisé avec un gros agitateur de verre.

([18]) L. J. Briggs, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 784.
([19]) L. G. Gouy, *C. R.*, 1889, **109**, 935.
([20]) W. Klemm, *Magnetochemie*, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1936, 50.

Résultats. — Les mesures magnétiques ont été effectuées à Münster (Westphalie) par les soins du Professeur W. Klemm qui a bien voulu nous faire bénéficier de sa haute compétence, particulièrement dans la préparation des échantillons à étudier, ainsi que dans la détermination délicate de la susceptibilité. Ces valeurs de χ_{at} reportées (fig. 20) en fonction de la composition des alliages montrent un écart peu accentué par rapport à l'additivité qui suffit cependant à mettre en évidence l'existence du composé Na_5Ga_8 dont la susceptibilité à 20° est $\chi_{mol} = -11{,}0 \pm 0{,}1 \cdot 10^{-6}$ CGS. Il semble bien que cette susceptibilité reste à peu près constante jusqu'à la formule $NaGa_3$, ce qui permet de supposer que dans les deux composés étudiés, la participation du gallium à l'édification du réseau joue un rôle prépondérant, ce que nous avons déjà remarqué à propos du volume atomique.

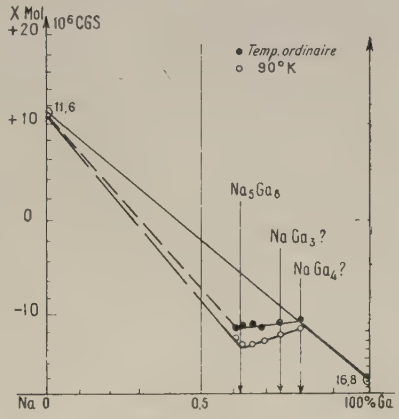


Fig. 20. — Susceptibilité magnétique de quelques alliages Na-Ga.

Remarque. — Les alliages gallium-sodium à étudier doivent être rigoureusement exempts de fer pour que ces mesures aient un sens. Nous avons par conséquent dû éliminer tout accessoire ou partie d'appareil en fer au cours de la préparation et du traitement des alliages. La mesure de la susceptibilité magnétique du gallium utilisé concorde bien avec les données bibliographiques : $\chi_{at} = -0{,}24 \cdot 10^{-6}$ CGS.

CHAPITRE IV

Propriétés chimiques du système gallium-sodium.

Après avoir établi au moyen de l'analyse thermique l'existence de deux composés définis de formules provisoires Na_5Ga_8 et $NaGa_3$, nous avons étudié quelques propriétés physiques du système gallium-sodium qui ont confirmé l'existence de la combinaison Na_5Ga_8. Par contre la phase $NaGa_3$ reste souvent masquée et sa formule, déduite des seules données thermiques assez peu précises, exige une étude chi-

mique indispensable pour tenter de la séparer à l'état pur et d'en établir la formule exacte.

Le diagramme d'état Ga-Na montre (fig. 10, p. 1040) que les propriétés chimiques de ce système seront toujours celles d'un mélange de deux phases, sauf pour la composition Na_5Ga_8. Il importait donc de séparer au préalable les deux combinaisons, cette opération étant susceptible d'apporter de précieux renseignements.

Séparation du composé Na_5Ga_8.

1° **Par voie chimique.** — Le problème consiste à déterminer à partir d'un alliage contenant 25 at. p. 100 de Ga contenu dans son creuset de Pyrex, dans quelle mesure il est possible de dissoudre la phase sodium par l'alcool absolu sans altérer les aiguilles du composé Na_5Ga_8. Nous avons construit dans ce but un appareil servant à dissoudre le sodium à l'abri de l'air (fig. 21) et permettant de prélever le liquide d'attaque,

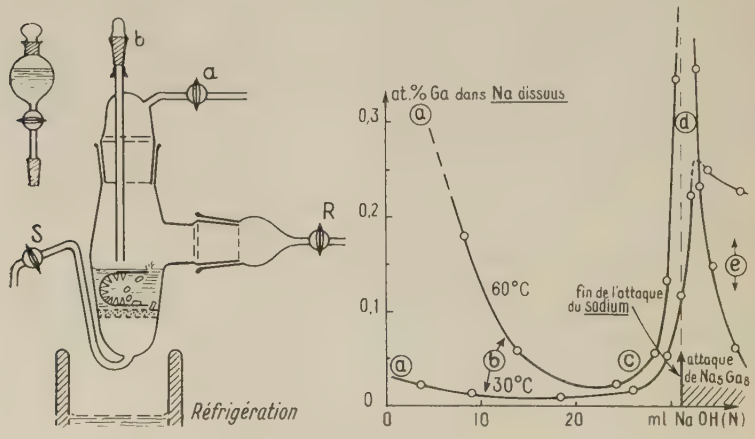


Fig. 21. — Appareil permettant l'attaque à l'abri de l'air des alliages Ga-Na et le prélèvement des solutions obtenues. *A droite*, teneur de ces solutions en gallium quand progresse la dissolution du sodium.

puis de le renouveler pendant que la dissolution progresse. L'analyse du liquide recueilli à la sortie S se fait par alcalimétrie pour le sodium et par colorimétrie pour le gallium (chapitre I^er^). Elle permet de suivre les progrès de l'attaque alcoolique en fonction du temps et de la température.

Résultats. — La dissolution de l'alliage à 25-30 at. p. 100 de Ga s'arrête pratiquement avec celle du sodium libre, mais pendant toute

l'attaque, de faibles quantités de gallium passent en solution : proviennent-elles de gallium en solution solide dans le sodium ? Ou bien les cristaux de combinaison Na_5Ga_8 sont-ils également attaqués et dans quelle mesure ?

Pour le savoir, construisons la courbe (fig. 21) donnant la teneur en gallium des différents échantillons d'alcool issus de l'attaque, en fonction du poids de sodium dissous. Cette courbe comprend quatre parties distinctes :

— Portion *a-b* : la concentration en gallium relativement forte au début de l'attaque tend ensuite vers un minimum dont la valeur dépend de la température à laquelle se fait la dissolution. Le fait que la première valeur soit d'autant plus forte que cette température est plus élevée conduit à supposer que les cristaux de Na_5Ga_8 déjà dégagés de leur entourage de sodium sont sensibles à l'alcool absolu.

— Portion *b-c* : la courbe passe par un minimum assez étalé pour permettre d'en déduire que le gallium présent provient soit de l'attaque de la combinaison qui s'est ralentie pour une raison sur laquelle nous reviendrons, soit du gallium effectivement contenu en solution solide dans le sodium métallique. On peut affirmer en tout cas que la valeur maximale de cette teneur ne dépasse pas 0,015 at. p. 100 de gallium, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus sur des échantillons prélevés à 100° C (chapitre II, p. 1046).

— Portion *c-d* : la teneur en gallium du liquide d'attaque croît fortement pour les dernières fractions de sodium dissous. Cela ne veut pas dire que ce gallium était contenu dans le sodium ainsi attaqué, puisque nous avons vu qu'il en était pratiquement dépourvu. Il s'agit en fait de gallium passant lentement en solution aux dépens des cristaux de combinaison complètement dégagés du sodium et lentement attaqués par l'alcool.

— Portion *d-e* : fait remarquable, quand l'attaque du sodium libre contenu dans l'alliage est terminée, on continue à observer la formation de bulles très fines d'hydrogène traduisant l'attaque de la combinaison. Mais cette attaque elle-même finit par s'arrêter, au bout de quelques jours si l'on reste en dessous de 30° C, après quelques minutes si l'on dépasse cette température.

Interprétation de ces résultats. — Nous avions souvent observé, sans pouvoir en donner une explication, le fait surprenant suivant : en attaquant sans aucune précaution spéciale un tel alliage, la température étant montée jusqu'à 50°-60° C, nous avions obtenu de superbes cristaux de combinaison Na_5Ga_8 assez stables à l'air et lavables à l'alcool sans dégagement d'hydrogène. La couleur de ces cristaux légèrement bleutée rappelait celle du gallium. Au contraire, l'attaque très modérée et à froid sous gaz protecteur conduisait à des cristaux moins brillants

et difficiles à laver par l'alcool qui les attaque continuellement. Après séchage, leur surface montrait une couche blanche d'oxyde et les cristaux ainsi préparés se décomposaient rapidement à l'air.

L'étude quantitative montre qu'à 60° C, les cristaux de combinaison sont plus vivement attaqués (courbe : portion *c-d*), mais que cette attaque s'arrête très rapidement alors qu'elle se poursuivrait pendant plusieurs jours à froid. Tout se passe comme si, au-delà du point de fusion de gallium, il se formait une mince couche protectrice de gallium métallique qui confère à la combinaison Na_5Ga_8 une bien plus grande stabilité. Cette hypothèse se vérifie si l'on observe la couleur particulière de tels cristaux : ce reflet gris bleu caractéristique du gallium disparaît en effet si l'on porte les cristaux, enfermés dans un tube scellé, à une température supérieure à 30° C. Aucune transformation spéciale n'affectant normalement la combinaison à cette température, il ne peut s'agir que de gallium formé par décomposition superficielle de celle-ci dans l'alcool.

Le fait intéressant est qu'à basse température, ce film protecteur de gallium ne puisse pas se former : s'il apparaît des particules très petites de gallium métallique aux dépens du réseau cristallin de Na_5Ga_8 détruit par l'alcool, cette expérience montre que ces particules sont d'emblée constituées par du métal solide, car s'il avait été liquide, ce qui est parfaitement concevable pour un métal entrant si facilement en surfusion, il se serait aggloméré en gouttes plus grosses et aurait donné le phénomène macroscopique qui n'est observable en fait que si le milieu est auparavant porté à plus de 30° C.

Ce résultat prouve qu'il est vain de tenter par voie chimique une séparation de la combinaison Na_5Ga_8 puisque celle-ci présente une réactivité très comparable à celle du sodium pur. Au cours de l'attaque par l'alcool, une notable quantité de sodium passe en solution, tandis que le gallium, probablement entraîné par le sodium au cours de la destruction du réseau cristallin, ne passe en solution que dans le rapport $Ga/Na = 1/100$ au plus.

2° **Séparation par voie physique.** — Le procédé utilisé est la centrifugation du sodium liquide. On aspire selon une technique décrite au chapitre II (p. 1045) un peu d'alliage à 25-30 p. 100 de Ga dans un petit tube de verre où la combinaison cristallise en aiguilles, le reste de la masse étant constitué par du sodium pratiquement pur. Il est possible de chasser ce sodium par centrifugation à la condition d'opérer sous vide et à une température supérieure à 100° C.

La résistance chauffante entourant le tube de verre est alimentée par l'intermédiaire d'un contact mobile spécial (fig. 22).

Résultats. – Ainsi conduite, la centrifugation du sodium s'effectue très facilement, mais l'observation visuelle et l'analyse de l'alliage

restant montrent cependant que cette séparation n'est pas tout à fait complète. Une faible attaque du verre pendant le remplissage du tube de prélèvement à 550° suffit pour que le sodium mouille les parois. Il ne peut en être chassé complètement en raison de sa tension superficielle élevée et de sa viscosité. L'analyse chimique du résidu montre que cette séparation s'effectue à 1 ou 2 p. 100 près, ce qui peut être suffisant pour isoler le composé Na_5Ga_8 intact en vue d'études ultérieures, mais ne peut servir à vérifier sa formule. Peu intéressante dans ce cas, la centrifugation va pourtant nous offrir la seule possibilité rigoureuse d'isoler et d'analyser le composé $NaGa_3$.

Séparation du composé $NaGa_3$.

Avec un alliage contenant plus de 80 p. 100 de Ga, dont la composition se situe par conséquent à droite du point péritectique (fig. 10, p. 1040), les cristaux qui se forment au refroidissement sont uniquement

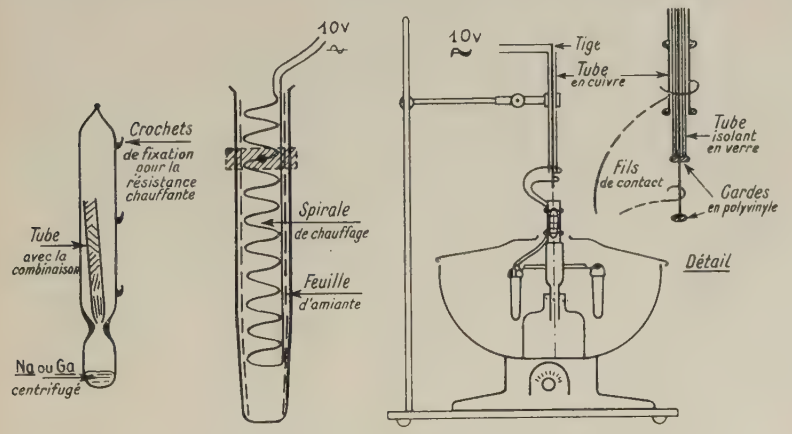


Fig. 22. — Dispositif spécial permettant de chauffer les échantillons pendant la centrifugation.

constitués par la phase $NaGa_3$. Nous savons que l'eutectique cristallisant à 29,8° C est du gallium pur. Cela nous autorise à affirmer que si nous chassons complètement le gallium, le solide restant sera la combinaison cherchée.

La centrifugation se fait dans ce cas à température ordinaire, le gallium se maintenant facilement en surfusion jusqu'à 20° C. Deux méthodes sont *a priori* concevables pour déterminer la formule étudiée :

a) Connaissant la masse et la composition initiale de l'alliage, il

suffit de peser le gallium centrifugé pour en déduire la masse combinée. En fait, on ne peut éviter le passage à travers l'étranglement du tube, de particules de combinaison. De plus, on n'est jamais sûr que l'alliage prélevé vers 500° C dans un tube à température légèrement inférieure ait la même composition que le reste du bain fondu : les écarts mesurés permettent d'affirmer que ce prélèvement, s'il n'est pas fait à température bien constante, tend à enrichir l'échantillon aspiré en gallium.

b) Analyse du résidu solide : c'est en définitive la seule méthode rigoureuse pour établir la formule cherchée. La combinaison ne s'oxydant pas à l'air durant la pesée, il suffit de doser le gallium qu'elle contient par gravimétrie de l'oxyde Ga_2O_3. On en déduit le poids de métal alcalin par différence.

Résultats. — Les 20 analyses effectuées dans ces conditions donnent une teneur concordante de $80 \pm 0{,}5$ at. p. 100 de gallium dans cette combinaison à laquelle il faut donc attribuer la formule $NaGa_4$.

Discussion des formules trouvées.

La combinaison Na_5Ga_8 était déjà bien connue avant cette étude chimique qui ne permet pas d'en préciser la formule.

Pour la combinaison $NaGa_4$, il semble que nous aboutissions à une contradiction. Remarquons tout d'abord que l'écart pondéral de composition entre les formules $NaGa_3$ et $NaGa_4$ n'est que de 2,5 p. 100. Rappelons également que la formule $NaGa_3$, provisoirement adoptée auparavant, était déduite des mesures peu précises effectuées sur les paliers de réchauffement d'alliages ayant subi un recuit prolongé à 480° C. Cette méthode graphique était d'autant plus difficile à mettre en œuvre que les alliages étudiés sont très mauvais conducteurs de la chaleur (chapitre III). Enfin, l'attaque du creuset et les risques d'oxydation limitaient la durée d'un recuit dont on ne pouvait affirmer qu'il avait conduit à un état d'équilibre.

Ainsi s'explique pourquoi le palier de fusion du gallium avait disparu, après un recuit de 8 heures, vers la composition 77 p. 100. Si réellement le domaine d'existence de $NaGa_3$ s'étendait jusqu'à 80 p. 100, comme on pourrait le supposer après les analyses décrites ci-dessus, il resterait à expliquer comment une telle limite a pu être atteinte sans aucun recuit, dans la méthode du prélèvement, alors que de nombreuses heures n'avaient pas permis de l'approcher lors de l'étude du diagramme. La réaction péritectique déjà décrite page 1045 doit donc s'écrire en fonction de la nouvelle formule adoptée :

$$Na_5Ga_8 \text{ (sol.)} + 12Ga \text{ (liq.)} \rightarrow 5NaGa_4 \text{ (sol.)}.$$

La séparation du gallium par centrifugation est-elle vraiment complète ? Plusieurs arguments permettent de s'en assurer.

a) La présence de gallium, fût-ce en traces infimes, à la surface d'un cristal de combinaison peut se déceler par un changement de coloration du gris bleuté au gris blanc de ce métal lors de sa fusion. Ce changement, déjà signalé pour la combinaison Na_5Ga_8 où il est très net, n'a jamais été observé sur les échantillons de composé $NaGa_4$ isolé sous vide par centrifugation. Les cristaux ont des arêtes bien définies et leurs facettes sont parfaitement planes.

b) Les cristaux obtenus se détachent très facilement les uns des autres, alors que la présence d'un film superficiel de gallium aurait pour effet de les coller au moment où ce métal cristallise.

c) Il est possible de faire cristalliser le gallium centrifugé sans refroidir au-dessous de 30° C le tube contenant la combinaison. On peut s'assurer que la centrifugation est complète en la répétant plusieurs fois et en observant à la surface du gallium cristallisé le dépôt éventuel de nouvelles gouttes.

d) Enfin, la reproductibilité même des résultats de ces analyses effectuées sur des alliages d'origine et de composition différentes permet d'accorder une nette préférence à cette méthode.

*
* *

On voit ainsi l'intérêt qu'il y a, chaque fois que cela est possible, à isoler les combinaisons dont on cherche la formule, surtout si elles se forment par une réaction péritectique. La centrifugation, méthode générale de séparation utilisable sans difficulté pour les alliages riches en gallium ou en mercure, peut être étendue à la séparation d'autres métaux ou d'eutectiques à bas point de fusion, à la condition que dans la région correspondante du diagramme la centrifugation soit effectuée à une température supérieure au point de cristallisation de l'eutectique.

Propriétés chimiques des composés isolés.

Nous les avons étudiées, pour l'essentiel, en vue de la séparation de la combinaison Na_5Ga_8. Signalons que ce corps se dissocie facilement, dès 150° à 200°, sous l'action de la chaleur, quand il est placé sous vide. Abandonné à l'air, il est détruit en quelques heures s'il n'est pas recouvert d'une couche protectrice de gallium, en donnant de la soude et de très fines particules de gallium. Une partie seulement du gallium subsiste à l'état métallique, la quantité dépendant des conditions de la décomposition.

1° L'attaque par les acides dilués ne fait guère passer que 5 à 10 p. 100 du gallium en solution. Les gouttelettes de gallium tendent en effet à s'agglomérer, de sorte que leur dissolution s'en trouve ralentie.

2° L'oxydation sèche de Na_5Ga_8, à température ordinaire, conduit à un mélange des deux oxydes correspondants avec une forte augmentation de volume. On peut le constater très simplement avec des alliages correspondant à cette formule qu'on enferme, toujours par aspiration du mélange fondu, dans un tube de verre dont les deux extrémités sont ensuite fermées par la paraffine. Celle-ci laisse difficilement passer la vapeur d'eau, tandis que l'oxygène de l'air la traverse lentement ; au bout de quelques mois, le tube de verre se retrouve complètement disloqué par la pression des oxydes formés.

Les propriétés de la combinaison $NaGa_4$ sont analogues, compte tenu de la plus grande concentration en gallium qui ralentit considérablement les réactions. La combinaison fraîchement isolée se présente en plaquettes offrant un poli spéculaire dont l'éclat diminue lentement à l'air humide.

Cas du système gallium-potassium.

Nous n'avons pas tenté d'isoler par voie chimique la combinaison K_5Ga_8 en raison de la difficulté de l'attaque contrôlée du potassium par l'alcool. Ce composé se présente en plaquettes très fines, agglomérées en amas ressemblant fortement à du graphite. Nous avons déjà signalé que sa formation, à partir du bain fondu, s'effectue comme pour Na_5Ga_8, avec une notable augmentation de volume capable de faire éclater les creusets.

La combinaison correspondant à $NaGa_4$ a été isolée également par centrifugation : l'analyse conduit de même à la formule KGa_4 qu'il n'était pas question d'évaluer par la méthode de Tammann ; ce composé se distingue en effet de son homologue sodé par une chaleur de cristallisation beaucoup plus faible qui nous a singulièrement compliqué l'analyse thermique. Il peut d'ailleurs se former, par la même réaction péritectique, avec un retard à la transformation atteignant 45° C. La centrifugation permet d'isoler de longues aiguilles possédant un bel éclat métallique.

*
* *

L'ensemble de cette étude nous a permis d'établir les diagrammes d'état complet du gallium avec les métaux alcalins sodium et potassium. Nous avons montré l'existence et vérifié par diverses méthodes la formule des deux combinaisons qui se forment dans chaque système. La mesure de diverses propriétés physiques et chimiques de ces combinaisons nous en donne une image suffisante pour entreprendre maintenant l'étude théorique destinée à placer ces deux systèmes dans le cadre plus général d'une étude comparée des systèmes binaires, en fonction de la place que les constituants occupent dans le système périodique.

CHAPITRE V

Discussion générale. Conclusion.

Les systèmes gallium-sodium et gallium-potassium ayant été étudiés par des méthodes aussi différentes que possible, il reste maintenant à rassembler ces résultats dans la perspective plus large d'un examen comparé : les métaux alcalins, fortement électropositifs, constituent en effet un réactif de choix pour situer le passage de la liaison ionique à la liaison métallique, selon qu'ils sont combinés à des métalloïdes ou à des métaux.

Caractères de la liaison Ga-Na.

Nous disposons pour étudier ce type de liaison de trois critères résultant des mesures chimiques, électriques et densimétriques :

1° Nous savons par Zintl et Kaiser (p. 1029) que dans le composé Na_5Ga_8, le gallium n'existe sûrement pas à l'état d'anion. Ce fait est confirmé par la formule elle-même dans laquelle les règles de valence saline ne sont pas suivies.

2° Bien que le coefficient thermique de résistivité varie linéairement avec la température, on ne peut guère envisager pour ce même composé une liaison de caractère métallique en raison de sa résistivité anormalement élevée.

3° La chaleur de formation importante d'un composé (Na_5Ga_8) est généralement associée à la mise en commun d'électrons : une telle transformation s'accompagne souvent d'une forte contraction en volume, qui atteint ici 25 p. 100 (fig. 14, p. 1051). Dans son étude sur la « chimie spatiale des solides », W. Biltz ([21]) a fait remarquer que si l'on exprime par exemple le volume atomique des amalgames de sodium en fonction du nombre d'atomes de mercure combinés (fig. 23), on obtient une droite qui, en l'absence de mercure, tend vers une valeur limite différente du

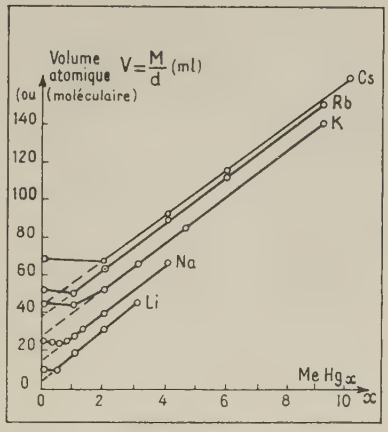


Fig. 23.

([21]) W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Leipzig, 1934, 212.

volume atomique du sodium pur. Cette valeur caractéristique, associée au sodium dans ses différentes combinaisons avec les autres métaux, est indépendante de la nature et de la valence du métal associé. Un tel incrément correspond au volume atomique réellement dû au sodium dans la combinaison : il est toujours nettement plus faible que le volume atomique du métal et il exprime simplement le fait qu'en se combinant, ce métal subit une forte contraction qui n'est cependant pas équivalente à celle qui accompagne l'ionisation. Cet état intermédiaire commun aux métaux alcalins, aux métaux alcalino-terreux ainsi qu'au gallium, à l'indium et au thallium, intervient certainement dans le cas de Na_5Ga_8, dont le volume atomique mesuré se trouve sur la droite *ab* joignant les incréments des constituants, extraits des tables de Biltz.

Ce résultat nous permet de ranger un tel composé dans la classe plus vaste des combinaisons du sodium avec les métaux du sous-groupe B (Evans), qui donnent lieu avec les métaux alcalins à une contraction importante ; ce critère les sépare nettement des autres alliages entre métaux de transition qui ne subissent en se formant qu'une diminution faible ou même nulle du volume atomique. Il semble que ce phénomène de contraction puisse être mis en rapport d'une manière plus générale avec la formation de composés définis possédant un étroit domaine d'existence, comme c'est le cas dans notre étude.

Les combinaisons intermétalliques contenant du sodium n'étant jamais aussi mauvaises conductrices que le composé Na_5Ga_8, il reste à expliquer cette forte résistivité : rappelons que le métal gallium possède une structure cristalline complexe caractérisée par des motifs Ga-Ga qui indiquent une association moléculaire entre deux atomes voisins. Si l'on met en parallèle l'augmentation de volume du même ordre de grandeur qui se fait à la cristallisation du gallium et à celle de la combinaison Na_5Ga_8, on est conduit à admettre dans cette dernière l'existence de motifs cristallins complexes où le gallium serait également lié à lui-même par des liaisons homopolaires. Un tel fait a été constaté effectivement pour des alliages du gallium avec les terres rares ([22]).

Nous pouvons légitimement déduire de l'ensemble de ces considérations que nous sommes en présence, dans les alliages du gallium avec les métaux alcalins, d'un type de liaison intermédiaire entre les liaisons ioniques et métalliques, en remarquant de plus la possibilité de liaisons de nature différente au sein du même réseau.

([22]) Par A. Iandelli, cité dans Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 1959, **7** (2), 1101

Étude comparée des diagrammes d'état.

Elle nous conduit aux trois constatations suivantes :

1° **La forme très particulière du liquidus dans le système Na-Na_5Ga_8** nous a fait rechercher si parmi les autres alliages très connus, il était possible de retrouver une allure analogue. Grâce à une comparaison systématique de ces diagrammes, il apparaît que la cause susceptible de donner un liquidus presque horizontal est liée à la non-miscibilité à l'état liquide. Cette constatation évidente lorsqu'on se rapporte aux deux diagrammes étudiés (fig. 10 et 12) mérite une vérification plus générale, car elle permet de prévoir l'allure d'un diagramme entre les éléments A et B si l'on connaît les diagrammes de A, soit avec les éléments de la même famille que B, soit avec ceux dont le numéro atomique entoure celui de B.

La figure 24 ([23]) donne un exemple de cette évolution de la non-miscibilité pour les alliages du cuivre avec le bismuth, le plomb et le thallium, dont les numéros atomiques sont voisins : l'évolution régulière du liquidus montre qu'un lien existe entre ces diagrammes, même si les propriétés des éléments correspondants sont très différentes. La connaissance plus précise de ce lien qui se retrouve dans bien d'autres familles permettrait d'éviter certaines erreurs commises dans l'établissement des diagrammes thermiques. On constate que l'amplitude verticale de la plupart des zones de démixtion à l'état liquide est fortement surestimée quand elle n'a pas été étudiée expérimentalement ; c'est la connaissance empirique de ce lien qui nous a fait rechercher, dans le cas du système gallium-potassium, si les courbes d'analyse thermique ne portaient pas la marque d'une anomalie thermique aux environs de 650°, traduisant la démixtion du mélange fondu. Nous avons

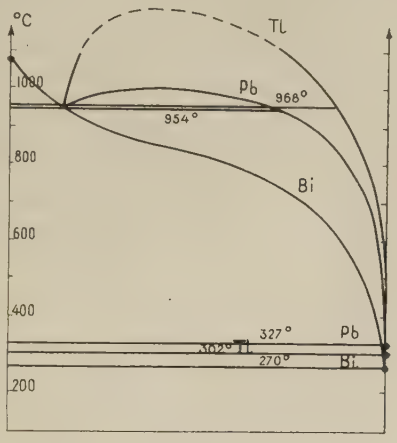


Fig. 24.

([23]) M. Hansen, *Constitution of binary alloys*, 2e éd., New York, 1958.

effectivement relevé quelques points expérimentaux dont la cohérence même constitue un bon contrôle (fig. 12 à droite). On voit donc que le passage du diagramme à eutectique simple à celui qui présente une démixtion à l'état liquide se fait d'une manière régulière pour une famille convenablement choisie de métaux, en passant par un cas tel que celui du système Na-Na_5Ga_8, où le liquidus s'est soulevé au point de s'approcher, dans un large intervalle de composition, de l'horizontale. Seule une étude minutieuse des conditions de l'analyse thermique permet de trancher la question de savoir si une zone de démixtion, qui ne peut être que très aplatie, apparaît ou non.

2° Dans le **système gallium-potassium,** nous n'avons pas pu déceler avec précision la composition pour laquelle la phase riche en gallium commence à cristalliser (point B du diagramme Ga-K). Il semble cependant nécessaire de placer ce point sur l'abscisse de la combinaison K_5Ga_8 et non à droite de celle-ci. Le type de diagramme reproduit à la figure 25 (1) semble très peu probable, bien que la règle des phases soit respectée. Une étude générale des conditions d'apparition des zones de non-miscibilité nous a en effet montré qu'elles se formaient en général à partir de constituants ne donnant pas de combinaisons à l'état solide. Si une telle combinaison se forme, comme dans le cas des systèmes NaZn, KZn et KCd, c'est avec une composition du type $NaZn_{13}$, très riche en zinc, ce qui traduit le fait que la zone de non-miscibilité à l'état liquide s'étend sur la presque totalité du diagramme, mais disparaît précisément à la composition correspondant à $NaZn_{13}$.

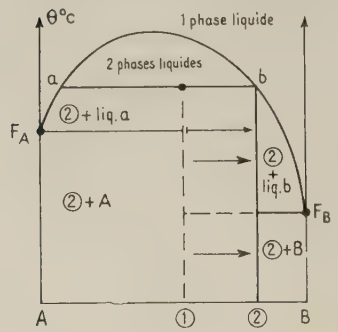
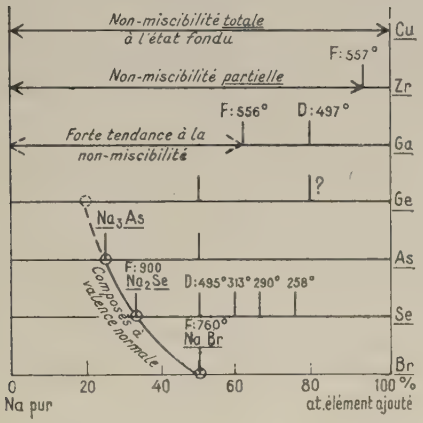


Fig. 25.

Un autre argument d'ordre chimique rend également peu vraisemblable le diagramme de la figure 25 (cas 1) : le fait que deux corps purs refusent de se mélanger à l'état fondu, en raison de leur indifférence chimique, se retrouve dans le diagramme d'état sous la forme de deux droites horizontales correspondant aux points de fusion de ces corps. Il semble difficile d'admettre que ces deux liquides puissent réagir l'un avec l'autre pour donner, à une température donnée, une combinaison solide de composition intermédiaire. Les formules du type $NaZn_{13}$ indiquent plutôt que c'est l'une seulement des phases liquides qui cristallise, sans réagir sur l'autre. La formule du solide formé indique de ce fait l'abscisse exacte du point *b*.

3° Remarquons enfin que les formules des composés dont nous avons établi l'existence peuvent être utilement comparées à celles des combinaisons que donnent avec les métaux alcalins les éléments de la 4e ligne de la classification périodique, du cuivre au brome (tableau I) :

TABLEAU I



a) La tendance à la non-miscibilité, maximale avec le cuivre, décroît avec le zinc pour s'annuler en première approximation avec le gallium, bien qu'elle subsiste encore, mais d'une manière faible, en présence de potassium. On peut prévoir que le diagramme Na-Ge, actuellement inconnu, présente une courbe de liquidus avec point d'inflexion entre le sodium et le composé NaGe dont l'existence est connue par synthèse directe.

b) Le domaine de composition où peuvent apparaître des composés définis s'étend à mesure que recule la zone de non-miscibilité liquide, ce qui confirme en partant d'un autre point de vue la règle énoncée sous 2°, sur la base d'une étude des diagrammes eux-mêmes.

c) Les règles classiques de valence ne sont suivies qu'à partir de l'arsenic ; on peut donc considérer que le germanium marque la frontière entre les métaux et les métalloïdes pour la série d'éléments étudiés.

d) Enfin, si les composés à valence normale sont tous situés à gauche du diagramme, les autres combinaisons à caractère salin beaucoup moins accentué, se manifestent dans les diagrammes d'état par une température de fusion ou de décomposition d'autant plus faible qu'on se déplace vers la droite.

L'étude comparée des systèmes des métaux alcalins avec une série complète d'éléments de numéros atomiques croissants montre donc que certaines lois nouvelles pourraient peut-être se manifester dans le cadre d'une étude plus vaste, conduite suivant la même méthode de groupement et de comparaison des systèmes. Ce travail considérable présuppose évidemment la connaissance exacte des diagrammes d'état et notre étude a consisté à combler l'une des nombreuses lacunes qui subsistent encore dans ce domaine.

(Laboratoire de Chimie Appliquée de la Faculté des Sciences de Paris, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5e)).

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1961, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3629, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4347. — 12-1961.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Méthodes d'obtention des très basses températures.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 octobre 1961.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE.

P. FESCHOTTE